

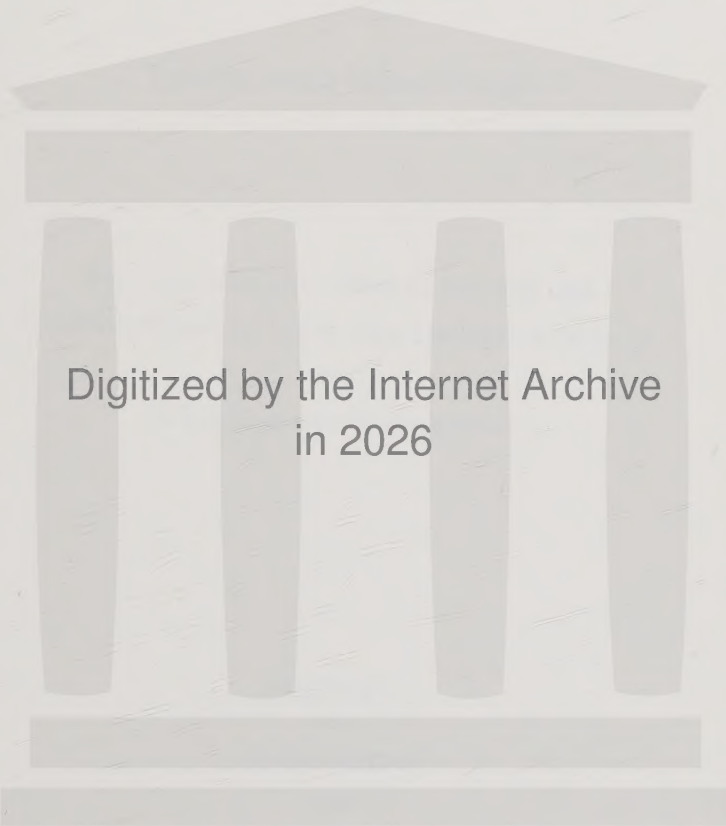
Adsorption und Koadsorption in den Systemen

Ni/CO, H₂, D₂

– Kalorimetrische Untersuchungen –

von
Günter Schroll
aus
Nürnberg
1972

1972 # 463



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548610_0055

Adsorption und Koadsorption in den Systemen Ni/CO, H₂, D₂

– Kalorimetrische Untersuchungen –

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Günter Schroll
aus
Nürnberg
1972

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.1972

Dekan: Prof. Dr. K. Jacobs

Referent: Prof. Dr. G. Wedler

Korreferent: Prof. Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1969 bis Mai 1972 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.G. Wedler ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof.Dr.G. Wedler für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine fruchtbare Kritik bei der Deutung der Ergebnisse.

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis	6
1. Einleitung	11
2. Versuchsanordnung	13
2.1 Ultrahochvakuumapparatur	13
2.2 Das Kalorimeter	15
2.3 Einrichtungen zur Registrierung der Meßgrößen	15
2.3.1 Temperaturmessung	15
2.3.2 Widerstandsmessung	19
2.3.3 Druckmessung	19
2.3.4 Messung von Partialdrucken	19
2.4 Durchführung der Messungen	21
2.5 Bestimmung der Adsorptionswärme	22
2.5.1 Eichung des Kalorimeters	22
2.5.2 Empfindlichkeit des Kalorimeters	23
2.5.3 Berechnung der Adsorptionswärmen	23
3. Vergleich der Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Deuterium an Nickelfilmen	25
4. Belegungsabhängigkeit des Widerstandes und der Adsorptionswärmen im System Nickel/Kohlenmonoxid	30
4.1 Die Belegungsabhängigkeit des Widerstandes	30
4.1.1 Meßergebnisse	30
4.1.2 Diskussion der Ergebnisse	30
4.2 Adsorptionswärmen im System Nickel/Kohlenmonoxid bei 273 K	33
4.2.1 Meßergebnisse	33
4.2.2 Vergleich der Adsorptionssysteme Nickel/Wasserstoff und Nickel/Kohlenmonoxid	37
4.2.3 Bindungszustände im System Nickel/Kohlenmonoxid	42
4.2.4 Aufnahmekapazität von Nickelfilmen für Kohlenmonoxid und Vergleich mit den Werten für Wasserstoff	48
5. Messung von Adsorptionswärmen, Widerstandsänderungen und Gleichgewichtsdrucken bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen bei 273 K	49

5.1	Adsorption von Wasserstoff auf Nickelfilmen, die mit Kohlenmonoxid vorbelegt sind	49
5.2	Adsorption von Kohlenmonoxid auf Nickel- filmen, die mit Wasserstoff vorbelegt sind	54
5.2.1	Meßergebnisse	54
5.2.2	Diskussion der Resultate	65
5.2.3	Thermodynamik der Substitutionsreaktion	71
5.3	Alternierende Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf ein und demselben Nickelfilm	75
5.3.1	Meßergebnisse	75
5.3.2	Diskussion	77
6.	Zusammenfassung	82

36. G. Wedler und P. Wißmann
Surface Sci. 26 (1971) 389
37. W.M.H. Sachtler und G.I.H. Dorgelo
Z. physik. Chem. Frankfurt/M. 25 (1960) 69
38. G. Wedler und M. Fouad
Z. physik. Chem. Frankfurt/M. 40 (1964) 12
39. P. Wißmann
Z. physik. Chem. Frankfurt/M. 71 (1970) 294
40. H. Papp
Dissertation, Erlangen 1972
41. Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 6, Springer-Verlag, Berlin 1959
42. K. Klier, A.C. Zettlemoyer und H. Leidheiser
J. Chem. Phys. 52 (1970) 589
43. D. Brennan und F.H. Hayes
Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 258 (1965) 347
44. O. Beeck
Advances Catalysis related Subjects 2 (1950) 182
45. J.P. Alais und R. Gilbert
Bull. Soc. Chim. France 9 (1968) 3570
46. P.M. Gundry und F.C. Tompkins
in R.B. Anderson: Experimental Methods in Catalytic Research, Academic Press, New York-London 1968, S. 100
47. H. Wenzel
Dissertation, Hannover 1968
48. D.F. Klemperer und I.C. Snaith
Journal of Physics
E: Scientific Instruments 4 (1971) 860
49. G. Wedler und G. Fisch
in Vorbereitung
50. R. Suhrmann, H.J. Heyne und G. Wedler
J. Catalysis 1 (1962) 208
51. G.C.A. Schuit und L.L. van Reijen
Advances Catalysis relates Subjects 10 (1958) 243
52. G. Wedler und G. Santelmann
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 1026

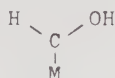
53. L.H. Germer, E.J. Scheibner und C.D. Hartmann
Philos. Mag. 5 (1960) 222
54. D.A. Degras
in Dranglis, Gretz und Jaffe: Molecular Processes on
Solid Surfaces, McGraw-Hill Book Company, Inc.,
New York-Toronto-London 1969
55. G. Ertl und D. Küppers
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 1017
56. T.B. Grimley
Proc. Physic. Soc. 90 (1967) 751
57. T.B. Grimley
Proc. Physic. Soc. 92 (1967) 776
58. T.B. Grimley und S.M. Walker
Surface Sci. 14 (1969) 395
59. F.A. Cotton und G. Wilkinson
Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
1967, S. 671
60. R.P. Eischens, S.A. Francis und W.A. Pliskin
J. Phys. Chem. 60 (1956) 194
61. R.P. Eischens und W.A. Pliskin
Advances Catalysis related Subjects 10 (1958) 2
62. G. Blyholder
in W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit und P. Zwietering:
Proceedings of the Third International Congress on
Catalysis, North-Holland-Publishing CO, Amsterdam 1965,
S. 657
63. J. Pritchard, F.S. Baker, A.M. Bradshaw und K.W. Sykes
Surface Sci. 12 (1968) 426
64. A.M. Bradshaw und J. Pritchard
Surface Sci. 17 (1969) 372
65. A.M. Bradshaw und O. Vierle
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74 (1970) 630
66. M. Onchi und H.E. Farnsworth
Surface Sci. 11 (1968) 203
67. R.L. Park und H.E. Farnsworth
J. Chem. Phys. 43 (1965) 2351
68. M. Onchi und H.E. Farnsworth
Physics Letters 26A (1968) 349

69. R.L. Park und H.E. Farnsworth
J. Chem. Phys. 40 (1964) 2354
70. G. Wedler und F.J. Bröcker
Z. physik. Chem. Frankfurt/M. 75 (1971) 299
71. G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 104
72. H. Papp
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1969
73. G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1970
74. Handbook of Chemistry and Physics, 49th Edition, The Chemical
Rubber CO, Cleveland 1968, D-42
75. D'Ans-Lax
Taschenbuch für Physiker und Chemiker, 3. Aufl.,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1967, S. 1337, 1350

1. Einleitung

Unter Fischer-Tropsch-Reaktionen versteht man im allgemeinen die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit Hilfe von Katalysatoren unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und deren sauerstoffhaltigen Derivaten. Dabei haben sich, besonders auch in der Technik, Katalysatoren bewährt, die entweder Eisen, Kobalt, Nickel oder Ruthenium enthalten.

Als erste Stufe bei der Bildung der Reaktionsprodukte wird folgender Adsorptionskomplex aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Metallen angenommen ^{1,2}



Der Einfluß von technischen Katalysatoren auf die Fischer-Tropsch-Reaktion wird von zahlreichen Parametern bestimmt, so zum Beispiel von der Korngröße, der Art und Konzentration des Trägermaterials und der Promotoren, der Verweilzeit der Gase über dem Katalysator, der Vergiftung des Katalysators etc.

Untersuchungen der Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Materialien, die in ihren Eigenschaften technischen Katalysatoren ähnlich sind, wurden an Metallen der Platingruppe durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen durchgeführt ³. Bei der Mischadsorption der gleichen Gase auf Nickel/Cab-O-Sil wurden erst bei Temperaturen über 453 K mit IR-Spektren Hinweise auf Adsorptionskomplexe gefunden ⁴. Sehr eingehend haben sich Kölbel et al. ^{5,6,7} mit der Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Eisenkatalysatoren beschäftigt.

Um den Primärschritt der Fischer-Tropsch-Reaktion unter einfachen, gut reproduzierbaren Bedingungen untersuchen zu können, war es notwendig, möglichst viele Parameter zu eliminieren oder konstant zu halten. Als geeignete Modelle haben sich besonders im Ultrahochvakuum aufgedampfte Metallfilme, sowie Einkristallflächen von Metallen unter Ultrahochvakuumbedingungen erwiesen.

Zum Studium der Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Filmen oder Einkristallflächen einiger Metalle wurden verschiedene Methoden herangezogen, wie die Flash-Desorption ^{8,9,10}, die Messung des Oberflächenpotentials ^{9,11} und der Widerstandsänderung ¹², sowie Messungen der Adsorptionswärmen ^{13,14} und die Aufnahme von IR-Spektren ¹⁵.

In der hier vorgelegten Arbeit wird über die Adsorption und die gegenseitige Beeinflussung von Wasserstoff, Deuterium und Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen berichtet, die im Ultrahochvakuum aufgedampft worden sind. Als Meßgrößen dienen dabei die Adsorptionswärme und die Änderung des Widerstandes bei der Adsorption.

Das Ziel der Arbeit ist es, aus den untersuchten Größen Aussagen über das Auftreten von Reaktionsprodukten, von Adsorptionskomplexen und von Substitutionsreaktionen machen zu können.

2. Versuchsanordnung

2.1 Ultrahochvakuumapparatur

Um Metallfilme mit möglichst geringer Gasvorbelegung herstellen zu können, ist es notwendig, ein Ultrahochvakuum von etwa 10^{-10} Torr zu erzeugen. Dies geschieht mit einem ausheizbaren Pumpstand aus Duranglas, der mit Hilfe von Quecksilberdiffusionspumpen evakuiert wird. Die Glasapparatur erlaubt es, im Gegensatz zur Metallapparatur, statische Vakua aufrechtzuerhalten. Weiterhin kann man, wegen der geringen Adsorptionsfähigkeit des Glases, Gasbelegungen des Films genauer festlegen.

Die verwendete Apparatur gleicht bereits früher beschriebenen^{16,17,18}. Abb. 1 zeigt im Blockdiagramm den prinzipiellen Aufbau. Man erkennt, daß drei Pumpkreise vorliegen.

Der Vorvakuumteil besteht aus dem Vorvakuumkolben VV, dem Quecksilbergedichteten Glockenverschluß VG₁ und der Pumpe P₁. Das manometrische Quecksilberventil V₁ verbindet den Vorvakuumteil über die Pumpe P₂ mit dem Zellenteil (V₂ bis K) und dem Gasdosierungsteil (V₃ bis VK₁).

Das Ventil VG₂ verbindet den Kalorimetermantel mit der Pumpe P₁. Die Ventile V₃ und VK₁ begrenzen den Gasvorratsteil. Dieser besteht aus zwei Gasvorratskolben GV₁ und GV₂ und zwei Gaspipetten V₄, V₅, V₆ (26,7 ml) und V₃, V₅, V₇ (42,3 ml) und einem McLeod-Manometer ML₁. Die Gase Wasserstoff und Deuterium können über die Ventile VK₂ bzw. VK₃ und V₈ eingeschleust werden. Dazu wird jeweils ein Palladiumröhrchen Pd, das in ein Wasserstoff- oder Deuteriumvorratsgefäß (H₂, D₂) eintaucht, indirekt beheizt. Das jeweilige Gas diffundiert durch das heiße Palladiumröhrchen und hat einen hohen Reinheitsgrad.

Zum Belegen eines in der Zelle K aufgedampften Films mit Gas werden Wasserstoff und Deuterium aus den entsprechenden Pipetten über die mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfallen F₁ und F₂ zugegeben. Dies ist mit Kohlenmonoxid nicht möglich, da die Kühlfallen dieses Gas zurückhalten würden und damit keine Aussagen über die zugegebenen Mengen möglich wären. Aus diesem Grund werden an dem Ampullenrechen A mit Kohlenmonoxid gefüllte Ampullen angeblasen. Sie werden an einem anderen Ultrahochvakuumumpstand abgefüllt, wobei man wie bei

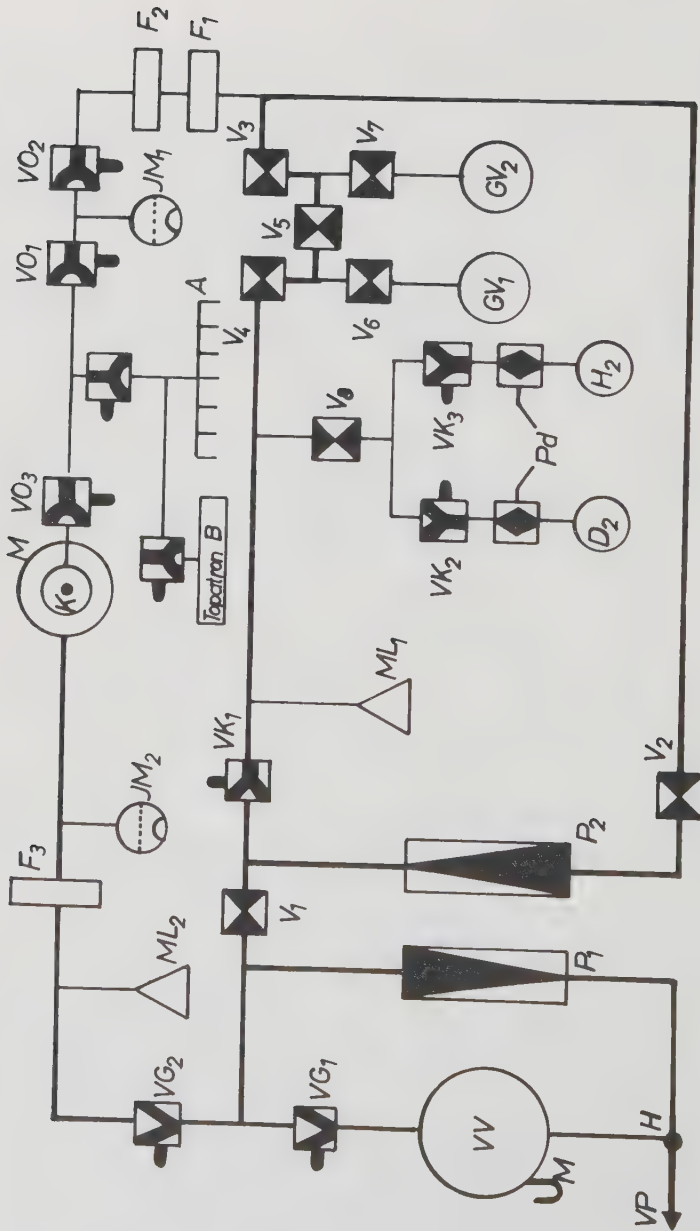


Abb. 1 Ultrahochvakuum - Apparatur im Blockdiagramm

Wasserstoff und Deuterium die Druckmessung mit einem McLeod-Manometer vornimmt. Das Volumen der Ampullen kann nach dem Öffnen durch Auslitern gemessen werden. Das Kohlenmonoxid wird durch Erhitzen von Calciumoxalat entwickelt.

Das polierte Kugelschliffventil VO_3 sperrt die Meßzelle K von der übrigen Apparatur ab. Dadurch kann man vor der ersten Gaszugabe den Zellenteil bis zum Ventil VO_3 mit Gas spülen.

2.2 Das Kalorimeter

Zur Messung der Adsorptionswärmen wird das von Wedler¹⁹ entwickelte und von Strothenk²⁰ modifizierte Kugelkalorimeter verwendet.

Abb. 2 zeigt eine Photographie der Meßzelle, Abb. 3 eine schematische Darstellung derselben. Die Kalorimeterkugel K ist über den Stutzen A_1 mit dem Vakuumsystem verbunden. Der Außenmantel M ist getrennt davon über das Rohr I und die Kühlfalle F_3 (in Abb. 1) evakuierbar.

Die Kalorimeterkugel K ist aus Duranglas mit etwa 0,1 mm Wandstärke hergestellt und hat rund 50 mm Durchmesser. Auf der inneren Wandung der Kugel sind ringförmige Platinfolien Pt angebracht, die zur Messung des Filmwiderstandes dienen. Die Folien sind an Stromzuführungen aus Platin angeschlossen, die über den Quetschfuß Q_3 nach außen führen. Auf die Außenseite der Kugel ist das Widerstandsthermometer Th_1 aus bifilar beglastem, 10 μm starkem Wolframdraht aufgeschmolzen²¹. Die Stromzuführungen des Thermometers werden über Q_2 angeschlossen. Über Q_1 wird die Nickelwendel W beheizt, die an beglaste Wolframsteher gepunktet ist.

2.3 Einrichtungen zur Registrierung der Meßgrößen

2.3.1 Temperaturmessung

Abb. 4 gibt eine schematische Darstellung des Thermometerschaltkreises wieder. Zur Kompensation der Zuleitungswiderstände wird eine Dreipunktschaltung²² vorgenommen. Als Spannungsquelle dient ein 12 Volt-Bleiakkumulator. Die Wheatstone-Brücke ist eine Präzisionsdrehschaltermeßbrücke der Firma

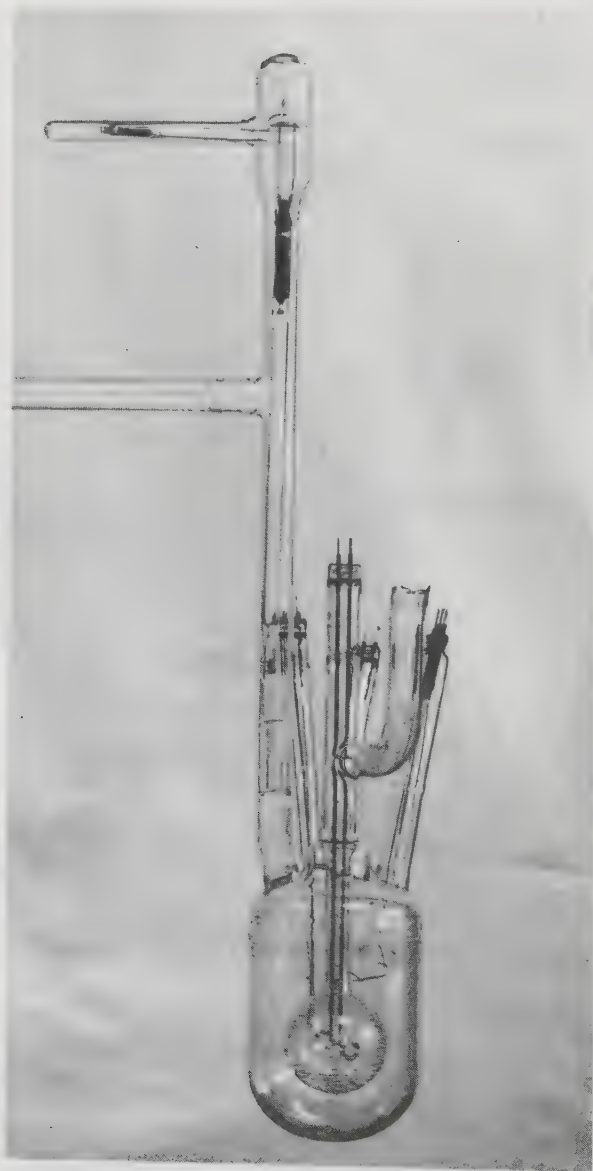


Abb. 2

Kalorimeter

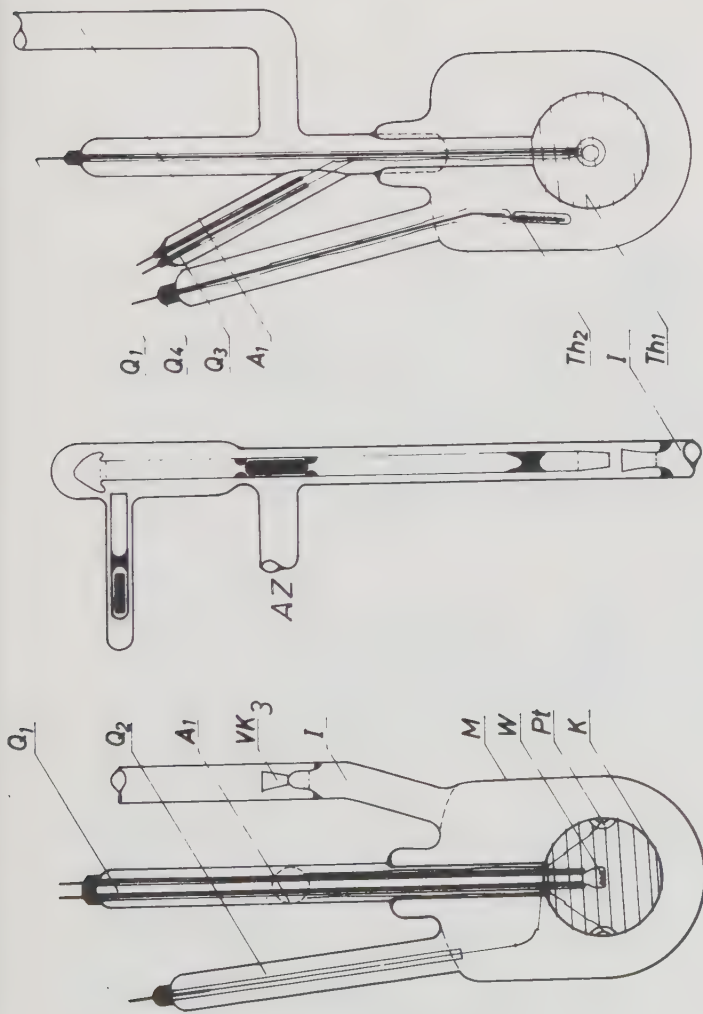


Abb. 3 Darstellung des Kalorimeters

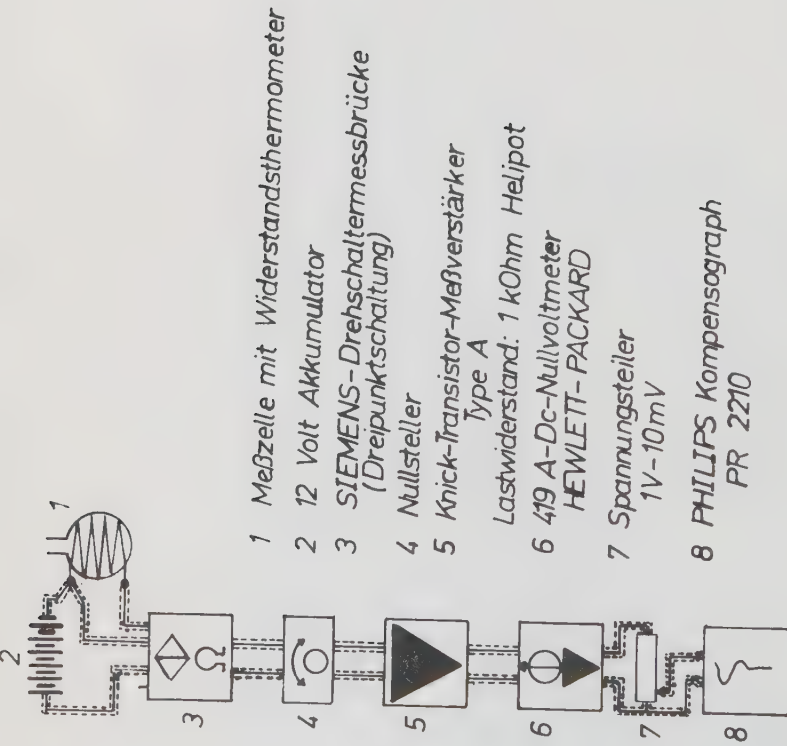


Abb. 4 Schematische Darstellung der Temperaturmessung

Siemens & Halske. Als Nullinstrument dient ein Nullvoltmeter der Firma Hewlett-Packard Modell 419 A-Dc. Die verstärkte Brückenspannung wird mit einem Philips-Schreiber Modell PR 2210 registriert. Bei einem Teil der Messungen ist ein Knick-Verstärker zur Verstärkung des Meßsignals vor das Nullvoltmeter geschaltet worden.

Da die Temperaturmessung sehr empfindlich auf äußere Störungen reagiert, sind alle Meßleitungen abgeschirmt und die Abschirmung ist mit der Erde verbunden.

2.3.2 Widerstandsmessung

Der Widerstand der aufgedampften Filme wird mit einer Anordnung gemessen, die in Abb. 5 schematisch wiedergegeben ist. Als Bauelemente werden verwendet: eine Wheatstone-Brücke der Firma Otto Wolff, Berlin, ein Microvolt-Ammeter der Firma Hewlett-Packard Modell 425 A, und ein Spannungsteiler sowie eine Nullpunktverschiebungseinheit. Die Registrierung erfolgt über einen Speedomax-Kompensationsschreiber der Firma Leeds & Northrup. Mit dieser Anordnung kann auch die Kinetik der Widerstandsänderung verfolgt werden.

2.3.3 Druckmessung

Die Druckmessung erfolgt im Zellenteil wie im Mantelkreis mit Hilfe von Ionisationsmanometern. Im Zellenteil wird ein Ionisationsmanometer der Firma Leybold Modell IM 41 verwendet, mit dem die Drucke über einen Schreiberausgang auf einem Flachsreiber der Firma Kipp & Zonen registriert werden. Das Ionisationsmanometer dient zur Feststellung des Restgasdruckes in der Apparatur und zur Messung von Gleichgewichtsdrücken, sofern sich im Gasraum nur eine Gasart befindet. Für den letztgenannten Zweck ist das Manometer für die Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid gegen ein McLeod-Manometer geeicht worden.

2.3.4 Messung von Partialdrücken

Bei der Belegung eines Films mit verschiedenen Gasen ist es notwendig, die Gasphase nach ihrer Zusammensetzung zu untersuchen. Dies geschieht mit einem Massenspektrometer der Firma

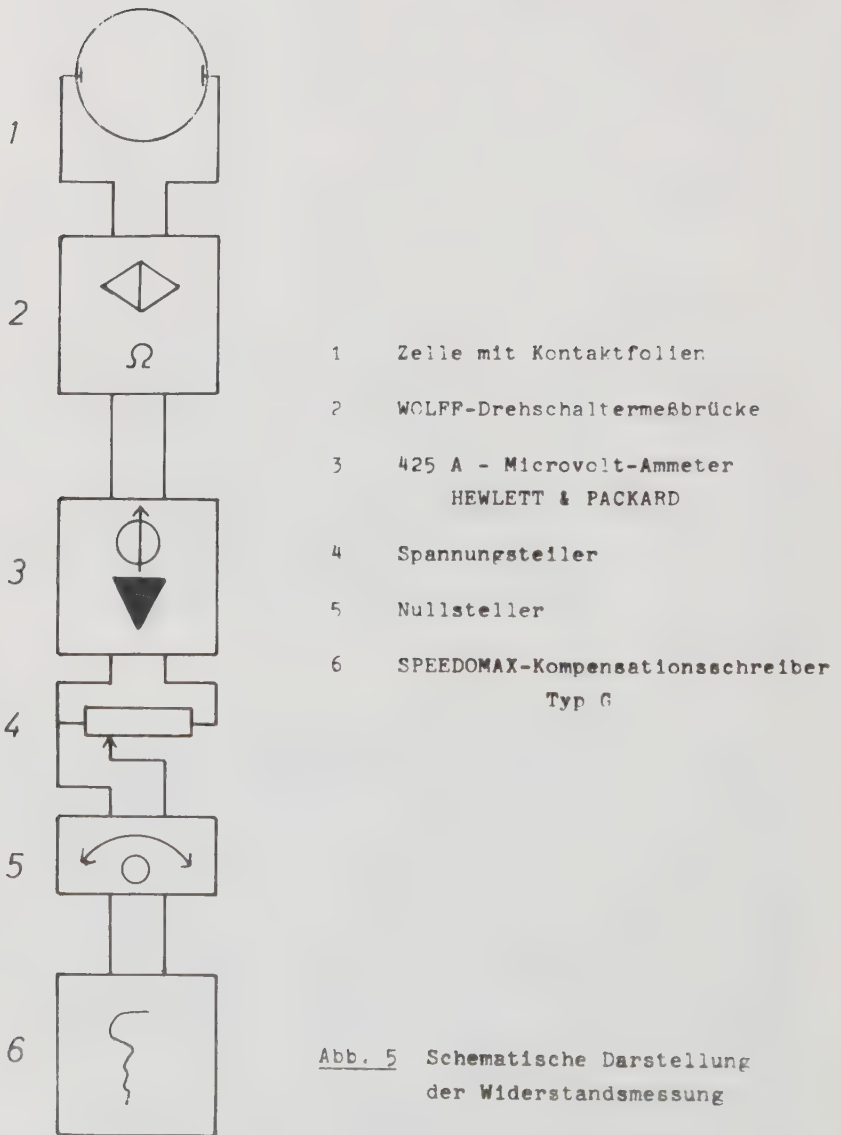


Abb. 5 Schematische Darstellung
der Widerstandsmessung

Leybold-Heraeus Modell TOPATRON B. Das Gerät erscheint deswegen besonders geeignet, weil die Meßröhre, im Gegensatz zu allen anderen Massenfiltern, einen Glasmantel hat. Dadurch ist die adsorbierende Oberfläche der Röhre sehr viel kleiner als bei reinen Metallröhren. Das Gerät ist ein Hf-Massenspektrometer, das nach dem Prinzip des Linearbeschleunigers arbeitet.

2.4 Durchführung der Messungen

Der Pumpstand wird anfangs bei laufenden Pumpen etwa zwei Stunden bei ca. 300°C ausgeheizt. Nun wird die Kühlfalle F_1 eingekühlt und das Ionisationsmanometer IM_1 in Betrieb genommen. Kollektor und Anode der IM-Röhre werden durch Elektronenbombardement bzw. durch direkten Stromdurchgang entgast. Die Nickewendel in der Zelle wird mehrmals durch direkte elektrische Beheizung kurzzeitig auf Aufdampftemperatur gebracht. Dadurch und durch vorheriges Abdampfen eines Vorfilms von einer neu einzusetzenden Wendel gelingt es, diese soweit zu entgasen, daß man weitgehend unvorbelegte Filme beim Aufdampfen erhält.

Nach insgesamt 10 - 20 Stunden Ausheizen und häufigem Glühen der Metallteile von Wendel und Ionisationsmanometer erreicht man ein Vakuum von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ Torr bei heißer Apparatur. Bei glühender Wendel und eingekühlter Kühlfalle F_1 werden die Heizungen abgeschaltet. Während die Apparatur abkühlt, werden allmählich auch die Kühlfallen F_2 und F_3 eingekühlt. Nach etwa 30 - 40 Minuten ist der Druck im Meßzellenteil auf ca. $2 \cdot 10^{-10}$ Torr gesunken.

Nun wird das Ventil V_1 geschlossen und die Pumpe P_1 abgeschaltet. Über das Ventil VG_2 füllt man in den Außenmantel des Kalorimeters 10 bis 20 Torr Wasserstoff, um die beim Aufdampfen freiwerdende Wärme schnell nach außen abführen zu können. Nachdem man die Zelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt hat, dampft man mit einer Geschwindigkeit von etwa $10 \text{ \AA}/\text{min}$ einen Nickelfilm in der Zelle auf. In der vorliegenden Arbeit hatten alle aufgedampften Filme eine Schichtdicke um $100 \text{ \AA}$.

Beim Erwärmen der Zelle auf Zimmertemperatur treten Druckstöße bis etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Torr auf. Dabei werden vom Film die Gase Stickstoff, Wasserstoff, Helium, Argon und Methan desorbiert ²³.

Das Kohlenmonoxid, das beim Aufdampfen am Film adsorbiert wird, läßt sich erst durch Erwärmen auf über 200° C entfernen und bleibt deshalb unter den vorliegenden Versuchsbedingungen als geringe Vorbelegung auf der Oberfläche haften.

Nach einstündigem Tempern bei 333 K wird die Meßzelle in einem Eisbad eingekühlt. Der Wasserstoff im Kalorimetermantel wird abgepumpt bis wieder Hochvakuum erreicht ist.

Nun wird die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt und dann können die Adsorptionswärme, die Widerstandsänderung und die Druckänderung bei den einzelnen Gasbelegungsschritten gemessen werden.

2.5 Bestimmung der Adsorptionswärme

2.5.1 Eichung des Kalorimeters

Die Wärmekapazität C des Kalorimeters wird bestimmt, indem man kurzzeitig über die Platinfolien durch den Film einen Strom schickt ²¹. Aus dem Filmwiderstand, der am Film abgefallenen Spannung und der Zeit, während der der Strom geflossen ist, läßt sich die entwickelte Wärmemenge berechnen. Man simuliert so eine weitgehend analoge Wärmeentwicklung wie bei der Gasadsorption.

Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung setzt sich in beiden Fällen zusammen aus der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr dQ^+/dt und der Geschwindigkeit der Wärmeabgabe dQ^-/dt

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{1}{C} \left(\frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt} \right)$$

Daraus läßt sich die Wärmekapazität C in cal/grad berechnen ²⁰

$$C = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{4,18 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot R_f \cdot r / C} \left(1 - \exp \left[- \frac{r}{C} t \right] \right)$$

Hier ist

α der Widerstandstemperaturkoeffizient des Wolframthermometers

s der Schreiberausschlag bei einer vorgegebenen Widerstands-
änderung des Thermometers um $10^{-4} \cdot R_{Th}$

E der Spannungsabfall am Filmwiderstand R_f

A der Schreiberausschlag beim Abschalten des Stromes

r/C ein Wert, der für die Abkühlungsgeschwindigkeit des Kalo-
rimeters charakteristisch ist. Man erhält ihn aus der Ge-
raden, die sich bei der logarithmischen Auftragung des
Schreiberausschlags $A(t)$ gegen die Zeit t ergibt.

Die so ermittelten Wärmekapazitäten liegen bei etwa
 $0,5 \text{ cal/grad}$.

2.5.2 Empfindlichkeit des Kalorimeters

Die maximale Empfindlichkeit der Anzeige beträgt 650 mm
Schreiberausschlag für eine Temperaturänderung von $1 \cdot 10^{-3} \text{ grad}$.
Die Temperaturänderung bei einer Gaszugabe von Wasserstoff
liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ grad}$.

Die dabei entwickelte Wärme errechnet sich zu rund
 $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$ oder $6 \cdot 10^{-4} \text{ Joule}$.

2.5.3 Berechnung der Adsorptionswärmen

Die Widerstandsänderung bei der Chemisorption von Gasen
wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid verläuft nach einem Zeitge-
setz, das einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Unter dieser
Voraussetzung läßt sich die Adsorptionswärme unter Berücksich-
tigung der Adsorptionskinetik nach folgender Gleichung berech-
nen 20

$$\Delta U = \frac{C \cdot N_L \cdot 10^{-4}}{\alpha \cdot s \cdot F} \cdot \frac{k_D - r/C}{k_D \cdot n_a} \cdot \frac{dA}{dD}$$

Der erste Faktor enthält nur konstante Größen, die Wärme-
kapazität C , die Loschmidt-Zahl N_L , den Widerstandstemperatur-
koeffizienten α des Widerstandsthermometers, die Empfindlich-
keit s und die geometrische Fläche F des Films.

Im zweiten Faktor befinden sich die Geschwindigkeitskon-
stanten k_D für den Adsorptionsprozeß und r/C für die Newton-
sche Abkühlung. k_D ist bei schnellen Adsorptionsvorgängen

praktisch die Geschwindigkeitskonstante für die Knudsen-Diffusion des Gases vom Gasvorratskolben GV (Abb.1) zum Film ²⁰. n_a ist die Zahl der pro Quadratcentimeter geometrischer Filmoberfläche adsorbierten Molekeln.

dA/dD stellt die Steigung der Geraden dar, die man bei der Auftragung des Ausschlags $A(t)$ zur Zeit t gegen die Differenz der Exponentialfunktionen

$$D = \exp(-r/C \cdot t) - \exp(-k_D \cdot t)$$

erhält.

3. Vergleich der Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Deuterium an Nickelfilmen ²⁴

Während über Messungen der Adsorptionswärmen des Wasserstoffs an Nickel in zahlreichen Arbeiten ^{17,25-29} berichtet worden ist, lagen bisher keine Untersuchungen über direkte Bestimmungen der Adsorptionswärme des Deuteriums am Nickel vor. Lediglich Gundry ³⁰ folgert aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für den H/D-Austausch an Nickelfilmen, daß die Adsorptionswärme des Deuteriums am Nickel um 600 cal größer sein müsse als die des Wasserstoffs.

Wenn auch neuere Arbeiten ³¹ im wesentlichen die von Bröcker und Wedler ^{17,29} kalorimetrisch gemessenen Adsorptionswärmen von etwa 18 kcal/mol für das Adsorptionssystem Nickel/Wasserstoff bestätigen, so streuen die an verschiedenen polykristallinen Nickelfilmen gemessenen Werte doch um $\pm 0,7$ kcal/mol offenbar auf Grund gewisser, von Film zu Film auftretender struktureller Unterschiede. Das wird durch Abb. 6 verdeutlicht, in der das untere, punktierte Band die Schwankungsbreite der Adsorptionswärmen angibt, die bei über 20 Messungen an ca. 100 Å dicken Nickelfilmen gefunden wurde. Die Filme wurden alle unter den angegebenen experimentellen Bedingungen hergestellt. Röntgenographische ^{32,33} und photoelektrische ³⁴ Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Filme im wesentlichen eine (111)-Fasertextur aufweisen und in ihrer Oberfläche (111)- und (100)-Ebenen besitzen.

Wegen der Schwankungsbreite der an verschiedenen Filmen gemessenen Werte sollte es schwierig sein, bei den Adsorptionswärmen für Nickel/Wasserstoff und Nickel/Deuterium einen Isotopieeffekt der oben erwähnten Größe durch direkte kalorimetrische Messungen an verschiedenen Filmen sicher nachzuweisen. Faßt man wie beim Wasserstoff die bei der Deuteriumadsorption an verschiedenen Nickelfilmen gemessenen Adsorptionswärmen in einem Band zusammen, das die Streubreite der verschiedenen Messungen berücksichtigt (oberes, schraffiertes Band in Abb. 6), so findet man erwartungsgemäß den gleichen Verlauf wie beim Wasserstoff, im Mittel jedoch etwas höhere Werte. Die Bänder überlappen sich jedoch erheblich.

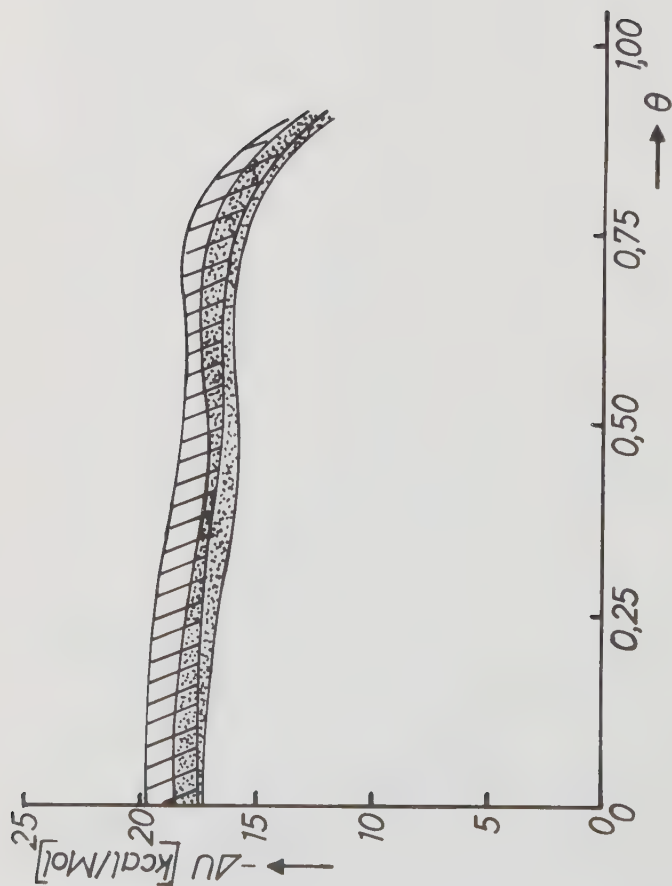


Abb. 6 Differentielle Adsorptionswärmen, gemessen an den Systemen Ni/H_2 und Ni/D_2 bei 273 K in Abhängigkeit von der Beleugung θ . Die Bänder geben die Streubreiten an.

Durch direkte kalorimetrische Messungen läßt sich der Isotopieeffekt nur dann bestätigen, wenn strukturelle Unterschiede des Adsorbens völlig ausgeschaltet werden, das heißt, wenn die Wasserstoff- und Deuteriumadsorption an ein und demselben Film erfolgt. Derartige Messungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Die Ergebnisse eines solchen Experiments gibt Abb. 7 wieder. Der Nickelfilm wurde sukzessiv und alternierend mit kleinen Mengen an Wasserstoff (Kreise) und Deuterium (Kreuze) belegt. Man erkennt für beide Gase die gleiche, an anderer Stelle ²⁹ eingehend diskutierte Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung. Die Adsorptionswärme des Deuteriums ist etwa um 1 kcal/mol größer als die des Wasserstoffs.

Im wesentlichen stellt die gemessene Adsorptionswärme $-\Delta U$ den Unterschied zwischen den Bindungsenergien U_B im Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekül und im Adsorptionskomplex dar:

$$\Delta U_H = 2U_B(N1/H) - U_B(H-H)$$

$$\Delta U_D = 2U_B(N1/D) - U_B(D-D)$$

Der beobachtete Isotopieeffekt

$$\Delta U_D - \Delta U_H = 2 \left[U_B(N1/D) - U_B(N1/H) \right] - \left[U_B(D-D) - U_B(H-H) \right]$$

ist eine Folge der unterschiedlichen Nullpunktsenergien im Wasserstoff- und Deuteriummolekül bzw. im Adsorptionskomplex $N1/H$ und $N1/D$. In der Deuteriumverbindung muß die Nullpunktsenergie jeweils niedriger liegen.

Abb. 8 veranschaulicht die Verhältnisse.

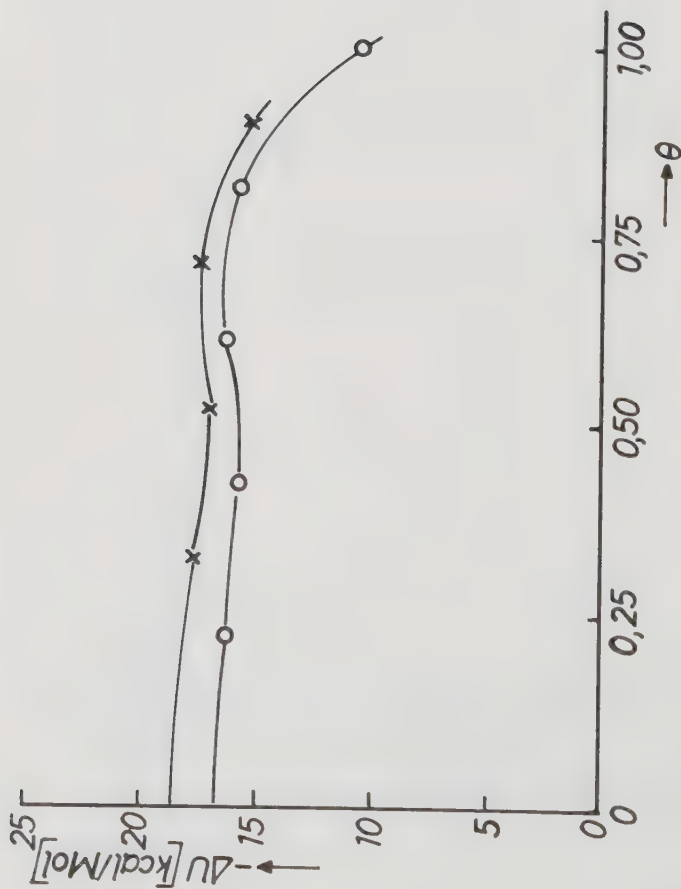


Abb. 7 Differentielle Adsorptionswärmen von H_2 (Kreise) und D_2 (Kreuze) an ein und denselben Nickelfilm bei 273 K in Abhängigkeit von der Beladung θ

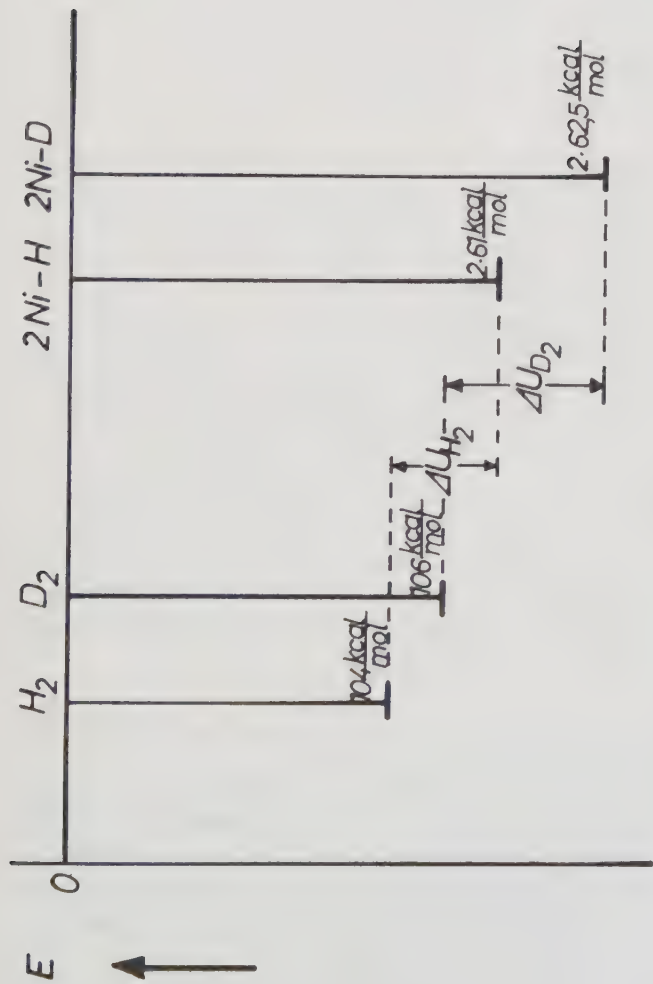


Abb. 8 Energieschema zum Isotopieeffekt bei der Wasserstoff- und Deuteriumadsorption am Nickel (nicht maßstabgetreu)

4. Belegungsabhängigkeit des Widerstandes und der Adsorptionswärmen im System Nickel/Kohlenmonoxid

4.1 Die Belegungsabhängigkeit des Widerstandes

4.1.1 Meßergebnisse

Die Abb. 9 gibt die Meßergebnisse mehrerer Versuche bei 273 K wieder. Die Filme sind alle bei 77 K aufgedampft bis zu einer Schichtdicke von rund 100 Å. Sie wurden bei 333 K eine Stunde lang getempert. Die Schichtdicken schwanken zwischen 79 und 114 Å.

In Abb. 9 ist die Änderung des Widerstandes in Ohm gegen die Belegung in 10^{14} Teilchen pro cm^2 geometrischer Oberfläche aufgetragen. Die Widerstandsänderung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Widerstand bei der Belegung n und dem Widerstand des unbelegten Films.

Bei kleinen Belegungen zeigt der Verlauf der Widerstandsänderung einen linearen Anstieg, der dann in einen Sättigungswert übergeht. Die Größe der maximalen Widerstandsänderung zeigt Schwankungen bis zu einem Faktor von 2.

Während bei den in dieser Arbeit verwendeten Filmen bei 273 K der Widerstand im allgemeinen nur einen Sättigungswert erreicht, zeigen entsprechende Untersuchungen von Papp⁴⁰ das Auftreten eines deutlichen Widerstandsmaximums. Für diese Unterschiede dürften die gewählten Temperungstemperaturen verantwortlich sein. Sie betrugen in der vorliegenden Arbeit 333 K, bei Papp 373 K.

4.1.2 Diskussion der Ergebnisse ³⁵

Die Deutung der durch Adsorption verursachten Widerstandsänderung von Metallfilmen wird seit langem diskutiert^{37,38}. Wißmann³⁶ entwickelte einen Ansatz, bei dem die adsorbierten Teilchen als punktförmige Streuzentren betrachtet werden, die den elektrischen Widerstand ähnlich beeinflussen wie entsprechende Zentren im kompakten Material.

Bei Annahme freier Elektronen und kleiner Adsorbatkonzentrationen gilt für den Beitrag der zusätzlichen Streuung zum Widerstand³⁹

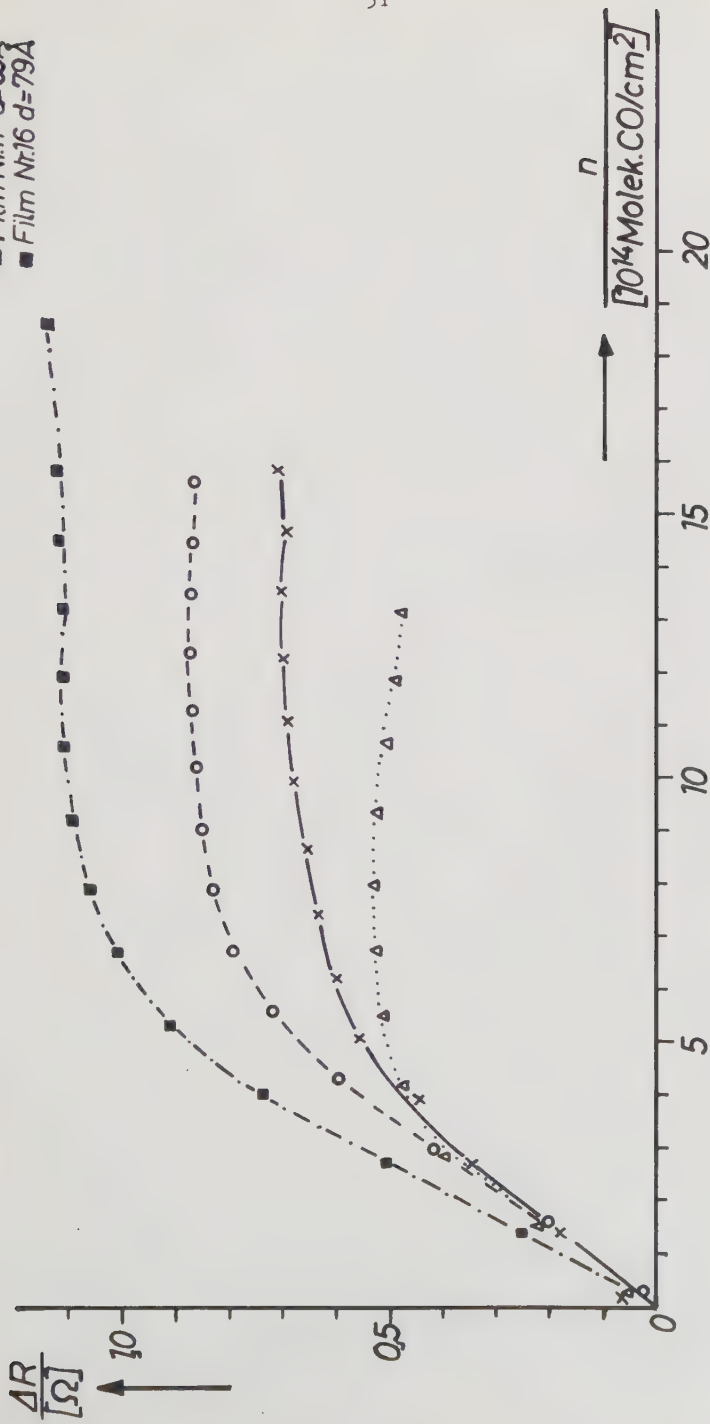


Abb. 9 Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von CO an mehreren Filmen in Abhängigkeit von der Belegung n

($R_0(6) = 19,65 \Omega$, $R_0(8) = 24,311 \Omega$, $R_0(11) = 21,928 \Omega$, $R_0(16) = 30,176 \Omega$)

$$\Delta\rho_n = \rho_o \cdot l_o \cdot A \cdot (n/d)$$

ρ_o ist der spezifische Widerstand eines unbelegten Films mit unendlicher Schichtdicke, l_o die entsprechende freie Weglänge, A ist der effektive Streuquerschnitt und d die Schichtdicke des Films. n/d entspricht der auf das Volumen des Metallfilms bezogenen Konzentration an adsorbierten Teilchen. Für die Anfangssteigung der Kurven $\Delta\rho_n = f(n)$ gilt dann

$$(d\Delta\rho/dn)_{n \rightarrow 0} = \rho_o \cdot l_o \cdot A \cdot (1/d)$$

Das Produkt $(d\Delta\rho/dn) \cdot d$ sollte also einen konstanten Wert geben.

Aus den Daten der Abb. 9 berechnet man mit Hilfe eines Geometriefaktors ⁴⁷ von 0,8 für das Produkt der Konstanten $\rho_o l_o A$ den Wert

$$\rho_o \cdot l_o \cdot A = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ } \Omega\text{cm}^4/\text{Molekül CO}$$

Für einen Vergleich mit Legierungen ist die Größe der Widerstandsänderung pro Prozent chemisorbierten Gases bezogen auf den gesamten Film von Interesse. Dieser Wert errechnet sich aus obigen Konstanten zu

$$\Delta\rho = 1,5 \text{ } \mu\Omega\text{cm}/\text{Mol.}\text{-}\%\text{CO}$$

Reichenberger ³⁵ hat die Werte

$$\rho_o \cdot l_o \cdot A = 2,4 \cdot 10^{-27} \text{ } \Omega\text{cm}^4/\text{Molekül CO}$$

und

$$\Delta\rho = 2,2 \text{ } \mu\Omega\text{cm}/\text{Mol.}\text{-}\%\text{CO}$$

berechnet, während Papp ⁴⁰

$$\rho_o \cdot l_o \cdot A = 1,9 \cdot 10^{-27} \text{ } \Omega\text{cm}^4/\text{Molekül CO}$$

und

$$\Delta\rho = 1,75 \mu\Omega\text{cm/Mol.}\cdot\%\text{CO}$$

gefunden hat.

Für binäre Legierungen des Nickels werden Werte vergleichbarer Größe, zum Beispiel

$$\Delta\rho = 1 \mu\Omega\text{cm/Atom}\cdot\%\text{Cu}$$

angegeben ⁴¹.

Es zeigt sich also, daß die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Widerstandsänderungen im System Ni/CO einerseits in guter Übereinstimmung mit den von anderen Autoren publizierten Ergebnissen stehen, andererseits durch die Wißmannschen Ansätze gut beschrieben werden.

4.2 Adsorptionswärmen im System Nickel/Kohlenmonoxid bei 273 K

4.2.1 Meßergebnisse

In Abb. 10 ist für mehrere Versuche die differentielle Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids an Nickelfilmen als Funktion der Belegung dargestellt. Der Wert $\theta = 1$ entspricht einer monomolekularen Adsorptionsschicht.

Die exakte Angabe der Belegung, bei der die Monoschicht erreicht ist, bereitet gewisse Schwierigkeiten wie im Kapitel 4.2.4 näher diskutiert werden wird. Es wird hier angenommen, daß eine Chemisorption nur bis zum Erreichen einer monomolekularen Belegung möglich ist. Der Wert $\theta = 1$ ist deshalb verknüpft mit dem Abfall der Adsorptionswärme auf die Größe des Kondensationswärmes und der plötzlichen Zunahme des Gleichgewichtsdrucks auf Werte von $> 10^{-4}$ Torr.

Die Kurve in Abb. 10 läßt vier Bereiche erkennen. Im ersten, bei niedrigen Belegungen bis etwa $\theta = 0,25$, kann mit dem hier angewandten experimentellen Verfahren keine Aussage über die Größe der Adsorptionswärme gemacht werden.

Dies liegt daran, daß bei den ersten Gaszugaben auf den

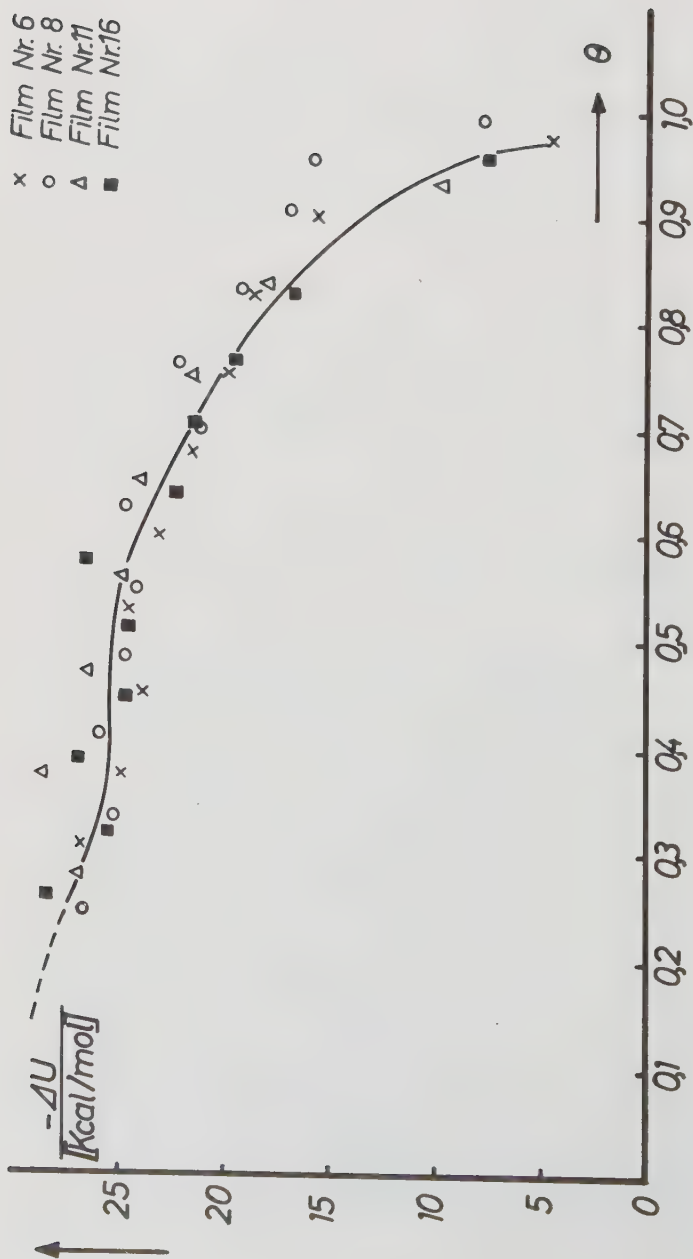


Abb. 10 Adsorptionswärmen von CO auf Nickelfilmen in Abhängigkeit von der Belegung θ

Film ein relativ großer, nicht zu bestimmender Anteil an Kohlenmonoxid von den sehr sauberen, hoch ausgeheizten Glaswänden adsorbiert wird. Im Gegensatz zu den Wasserstoffbelegungen, bei denen dieser Effekt durch vorheriges Spülen des Zellenbereichs fast vollständig zu unterdrücken ist, konnte bei Kohlenmonoxid auch durch intensivstes Spülen eine Adsorption an den Glaswänden bei den ersten Belegungsschritten nicht vermieden werden.

Der zweite Bereich erstreckt sich von $\theta = 0,25$ bis $\theta = 0,35$. In ihm und den folgenden Bereichen können die Adsorptionswärmen genau und reproduzierbar gemessen werden. Sie fallen hier von etwa 30 auf 25 kcal/mol ab und stimmen damit gut mit Literaturangaben überein.

Während in frühen Arbeiten noch Wärmen zwischen 35 und 42 kcal/mol angegeben werden ^{43,44}, sind die in dieser Arbeit gemessenen Werte in letzter Zeit von einigen Autoren bestätigt worden. So findet Klier ⁴² aus Adsorptionsisothermen und -isobaren auf (110)- und (100)-Einkristallflächen Adsorptionswärmen von 25,3 bzw. 26,1 kcal/mol. Klemperer und Stone ¹³ geben für aufgedampfte Nickelfilme eine integrale Adsorptionswärme von 33 kcal/mol an. Alais ⁴⁵ berechnet schließlich aus Adsorptionsgleichgewichten eine Desorptionswärme von 31,5 kcal/mol für Kohlenmonoxid.

Im dritten Bereich ($0,35 < \theta < 0,55$) ändert sich die Adsorptionswärme nicht mit der Belegung. Sie beträgt in diesem horizontalen Bereich der Kurve 25 kcal/mol.

Im vierten Teil, oberhalb $\theta = 0,55$ sinkt die Adsorptionswärme kontinuierlich mit zunehmender Belegung bis auf Werte von wenigen kcal/mol. Der niedrigste gemessene Wert beträgt 5 kcal/mol. Bei einer weiteren Gaszugabe steigt der Gleichgewichtsdruck so rapide an, daß der Wärmetransport über die Gasphase weitere kalorimetrische Messungen unmöglich macht.

In Abb. 11 wird die differentielle Adsorptionswärme ΔU mit zwei weiteren in Abhängigkeit von der Belegung gemessenen Größen, der Änderung des elektrischen Widerstandes ΔR und der Änderung des Oberflächenpotentials $\Delta \phi$ verglichen. ΔR und ΔU sind an ein und denselben Film bestimmt worden; die Änderung des Oberflächenpotentials $\Delta \phi$ wurde der Literatur entnommen ⁴⁰.

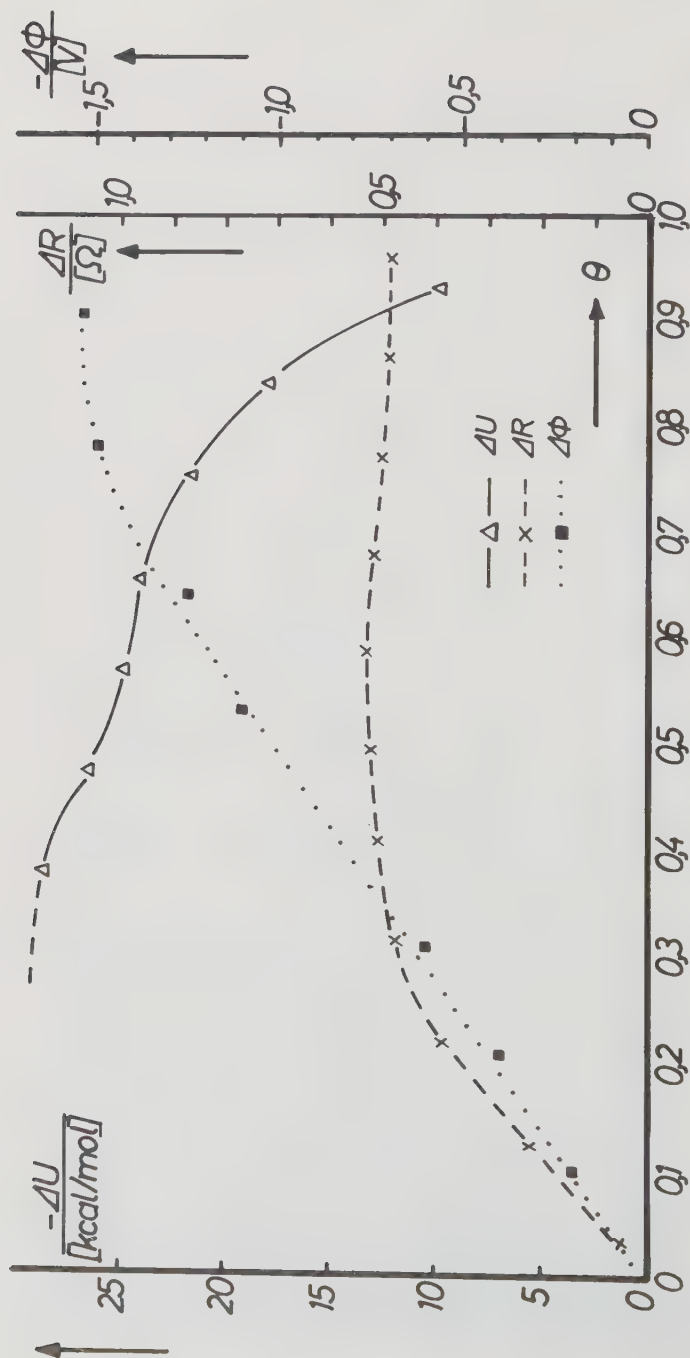


Abb. 11 Adsorptionswärme, Widerstandsänderung und Oberflächenpotential bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem Nickelfilm in Abhängigkeit von der Belegung θ

Es ist jedoch unter gleichen Bedingungen wie ΔR und ΔU mit Hilfe der raumladungsbegrenzten Diode ⁴⁶ gemessen worden.

Der Verlauf der Widerstandsänderung mit der Belegung wurde unter Punkt 3.2.1 bereits eingehend diskutiert. Ein Vergleich mit dem Verlauf der Adsorptionswärme und der Änderung des Oberflächenpotentials zeigt, daß die Widerstandsänderung bereits beendet ist, wenn man etwa halb molekulare Belegung ($\theta \approx 0,5$) erreicht hat. Über diesen Belegungsbereich hinaus sind aber noch recht hohe Adsorptionswärmen und deutliche Änderungen des Oberflächenpotentials festzustellen. Es findet also auch nach dem Erreichen des schwach ausgeprägten Widerstandsmaximums noch eine Chemisorption von Kohlenmonoxid statt, bis die monomolekulare Bedeckung erreicht ist. Fouad ³⁸ kam bei seinen Untersuchungen zu dem gleichen Ergebnis, während Wenzel ⁴⁷ aus Messungen der Widerstandsänderung allein schloß, daß nach Erreichen des Sättigungswertes des Widerstandes keine Chemisorption mehr erfolge.

Das Oberflächenpotential sinkt linear mit zunehmender Belegung und erreicht im Bereich $0,8 < \theta < 0,9$, das heißt, wenn die differentiellen Adsorptionswärmen stark abfallen, seinen Endwert. Dieser beträgt $-1,53$ V und liegt damit in guter Übereinstimmung mit einem neueren Literaturwert von $-1,45$ V ⁴⁸, der von Klemperer und Snaith gemessen wurde. Die Autoren haben ihre Messungen bei 77 K durchgeführt, während hier die Meßtemperatur 273 K war: es ist jedoch bekannt, daß die maximale Änderung des Oberflächenpotentials praktisch nicht von der Meßtemperatur abhängt ^{29,40}.

4.2.2 Vergleich der Adsorptionssysteme Nickel/Wasserstoff und Nickel/Kohlenmonoxid

Die Belegungsabhängigkeit der differentiellen Adsorptionswärme deutet darauf hin, daß zwei verschiedene adsorbierte Spezies an Kohlenmonoxid vorliegen. Diese Annahme wird gestützt durch Messungen der thermischen Desorption ⁴⁰. Abb. 12 zeigt Desorptionsspektren von Kohlenmonoxid nach verschieden starker Belegung der Nickelfilme bei 77 K.

Die Kurven 1, 2 und 3 sind nach Kohlenmonoxidbelegungen von $\theta = 0,2$, $\theta = 0,5$ und $\theta = 1,05$ erhalten worden. Man erkennt zwei

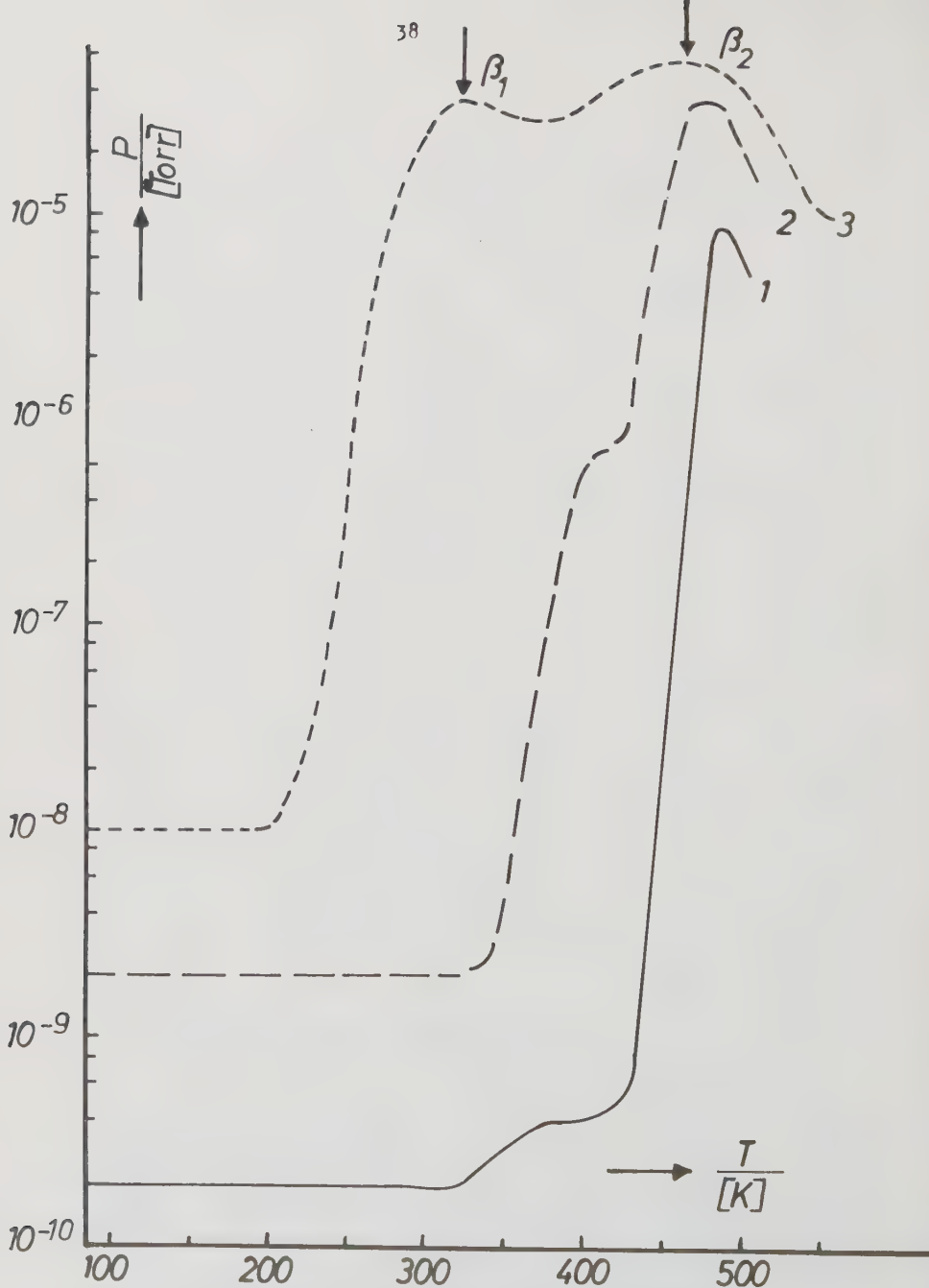


Abb. 12 Partialdruck von CO in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Desorption von Filmen mit CO-Belegungen von $\theta \approx 0,2$ (Kurve 1), $\theta \approx 0,5$ (Kurve 2) und $\theta \approx 1,05$ (Kurve 3)

Desorptionspeaks (β_1 bei 330 K und β_2 bei 470 K). Der zweite, durch den β_1 -Peak charakterisierte Adsorptionszustand tritt erst oberhalb $\theta = 0,5$ in merklichem Ausmaß auf. Bei etwa gleicher Belegung zeigt sich die Schulter in den Abb. 10 und 11, in denen die Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme dargestellt ist.

Diese Beobachtungen lassen erkennen, daß eine weitgehende Analogie zwischen dem Adsorptionsverhalten von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf aufgedampften Nickelfilmen vorhanden ist. Vergleicht man nämlich den Verlauf der Adsorptionswärme im System Ni/CO mit Untersuchungen der gleichen Größe im System Ni/H₂⁴⁹, so sind gewisse Parallelen zu erkennen.

Abb. 13 zeigt die Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärmen von Wasserstoff auf Nickelfilmen bei verschiedenen Temperaturen⁴⁹. Im Unterschied zur Kohlenmonoxidadsorption bei 273 K tritt zwar bei der Adsorption des Wasserstoffs bei dieser Temperatur kein Plateau sondern ein zweites Maximum der Adsorptionswärme auf, doch entspricht die Wärmekurve des Systems Ni/H₂ bei 178 K fast völlig der analogen Kurve von Ni/CO bei 273 K.

Die Analogie der beiden Adsorptionssysteme bei verschiedenen Temperaturen wird noch deutlicher, wenn man die Lage der Desorptionspeaks der beiden Gase vergleicht. Abb. 14 gibt die thermische Desorption des Wasserstoffs von einem Nickelfilm wieder. Es zeigt sich, daß hier die beiden Desorptionsmaxima bei 285 K (β_1 in Abb. 14) und 330 K (β_2 in Abb. 14) liegen. Der Wasserstoffzustand β_1 desorbiert also im Vergleich zum entsprechenden Kohlenmonoxidzustand um rund 45 grad tiefer, der Zustand β_2 sogar um 140 grad tiefer. Das Kohlenmonoxid ist also bei Zimmertemperatur noch wesentlich fester gebunden als der Wasserstoff.

Dies folgt natürlich direkt auch aus einem Vergleich der Größe der Adsorptionswärme. Sie liegt im Bereich niedriger Belegungen für den Wasserstoff bei etwa 18 kcal/mol, während sie für Kohlenmonoxid mindestens 30 kcal/mol beträgt. Aus beiden Befunden ist zu folgern, daß die Beweglichkeit des Kohlenmonoxids erst bei höheren Temperaturen einsetzen sollte als die des Wasserstoffs.

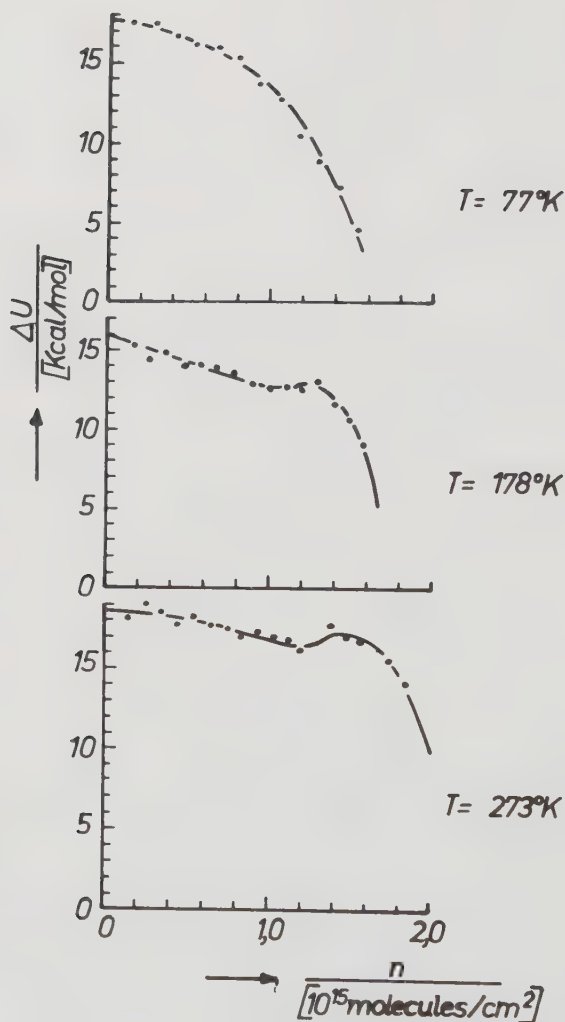


Abb. 13 Adsorptionswärmen von Wasserstoff auf Nickelfilmen in Abhängigkeit von der Belegung bei verschiedenen Temperaturen

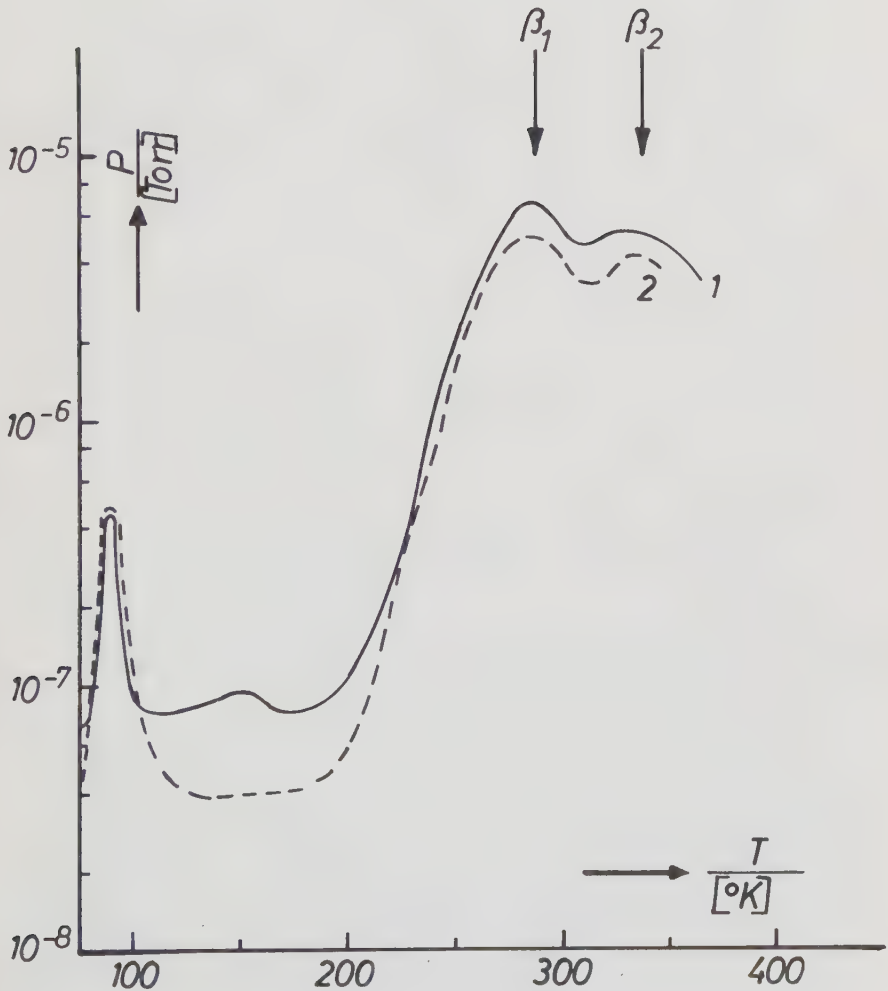


Abb. 14 Desorptionsspektrum von Wasserstoff nach vollständiger Belegung eines Nickelfilms

Kurve 1: Gesamtdruck

Kurve 2: Wasserstoffpartialdruck

Es wäre in diesem Zusammenhang von größtem Interesse differentielle Adsorptionswärmen des Systems Ni/CO bei höheren und tieferen Temperaturen als 273 K zu bestimmen. Über Messungen bei höheren Temperaturen wurden in der vorliegenden Arbeit eingehende Untersuchungen vorgenommen. Es zeigte sich jedoch, daß wegen der notwendigen, sehr hohen Temperaturempfindlichkeit der Meßmethode, eine ausreichende Temperaturkonstanz des die Meßzelle umgebenden Wärmebads mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht zu erreichen war.

Über kalorimetrische Messungen bei tieferen Temperaturen als 273 K wurde bereits früher berichtet ²⁰. Jedoch war bei diesen, wie auch bei allen darauf folgenden Messungen, das adsorbierte Gas immer Wasserstoff. Bei Verwendung von Kohlenmonoxid verstärkt sich der schon erwähnte Adsorptionseffekt der Glaswände. Die eingekühlten Zuleitungsrohre adsorbieren so sehr, daß bei einem großen Teil der Belegungsschritte über die zugegebene Menge keine Aussage mehr möglich ist.

4.2.3 Bindungszustände im System Nickel/Kohlenmonoxid

Röntgenographische ^{32,33} und photoelektrische ³⁴ Untersuchungen haben gezeigt, daß unter den eingangs erwähnten Bedingungen aufgedampfte Filme in ihrer Oberfläche im wesentlichen (111)- und (100)-Ebenen besitzen.

Diese Heterogenität der Oberfläche wird bestätigt durch Isotopenaustauschuntersuchungen mit CO bei tiefen Temperaturen ⁵⁰. Auch bei Verwendung von Wasserstoff und Deuterium fanden Schuit ⁵¹ und Gundry ³⁰, daß bei tiefen Temperaturen eine Heterogenität vorhanden ist. Gundry spricht von 90% einer "homogenen inaktiven" Oberfläche und 10% "heterogener aktiver" Fläche. Aus Eluierungsversuchen im System Ni/H₂, D₂ war zu schließen ⁵², daß 20% der Nickeloberfläche den Wasserstoff etwas fester binden als die übrigen 80%.

Diese a priori-Heterogenität kann jedoch für das Auftreten des β_1 - und β_2 -Zustandes nicht verantwortlich sein. Denn sie konnte mit Adsorptions- und Verdrängungsuntersuchungen nur dann gefunden werden, wenn man diese bei tiefen Temperaturen durchführte. Die Autoren ⁵⁰ berichten, daß mit zunehmender Temperatur die Beweglichkeit der Adsorbate so groß

wird, daß Platzwechselfvorgänge stattfinden können. Bei 273 K sind die Moleküle bereits so beweglich, daß eine Oberflächenheterogenität nicht mehr nachweisbar ist.

Diese Mobilität der CO-Moleküle bei 273 K wird von anderen Autoren bestätigt. Germer⁵³ stellte bei LEED-Untersuchungen auf (111)-Flächen eine deutliche Beweglichkeit der CO-Moleküle fest. Messungen an Adsorptionsgleichgewichten und von Haftwahrscheinlichkeiten mit Hilfe von Radio-Tracer-Methoden⁴² deuten ebenfalls auf Platzwechselfvorgänge auf der Oberfläche hin.

Fisch⁴⁹ kommt bei Untersuchungen der Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme von Wasserstoff an Nickelfilmen mit unterschiedlicher Kristallitgröße zu dem Ergebnis, daß auch die mit der Änderung der Kristallitgröße einhergehenden strukturellen Änderungen keinen Einfluß auf die Bildung zweier chemisorbierter Spezies haben.

Wegen der ausführlich diskutierten Analogie der Systeme Ni/H₂ und Ni/CO und wegen der gleichen Herstellungsbedingungen der Filme stützt dieser Befund ebenfalls die Annahme, daß eine a priori-Heterogenität für die Adsorption von CO auf Nickelfilmen bei 273 K ohne Einfluß ist.

Auf Grund der Überlegungen, durch die das Auftreten zweier adsorbierter Spezies im System Nickel/Wasserstoff erklärt wird,⁴⁹ ist im System Nickel/Kohlenmonoxid eine durch präadsorbierte CO-Moleküle induzierte Heterogenität wahrscheinlich.

Der oberhalb einer Belegung von $\theta \approx 0,4$ bis 0,5 neu gebildete Zustand setzt diese CO-Belegung voraus und dürfte auf eine Strukturänderung in der Adsorptionsphase zurückzuführen sein.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt Degras⁵⁴. Er desorbierte von Nickel-(110)-Flächen Kohlenmonoxid mit Hilfe der Flash-Desorption. Aus kinetischen Daten findet er, daß primär adsorbierte CO-Moleküle eine Störung der Oberfläche verursachen, durch die ein weiterer Bindungszustand hervorgerufen wird.

Dieser Mechanismus könnte dem entsprechen, der zur Interpretation von LEED-Ergebnissen im System Ni/H₂ vorgeschlagen wird. Hier findet Ertl⁵⁵ auf (110)-Nickelflächen, daß der adsorbierte Wasserstoff in zwei verschiedenen Bindungszuständen existiert. Dabei entwickelt sich aus einem α -Zustand ein β -

Zustand, der nach Meinung des Autors nicht durch einfachen Platzwechsel eines Teilchens sondern durch eine korrelierte Bewegung vieler Teilchen zustande kommt.

Grimley ^{56,57,58} postuliert auf Grund seiner theoretischen Arbeiten eine indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen über das freie Elektronengas des Metalls. Diese Wechselwirkung hat zur Folge, daß Veränderungen der Elektronenteilung in der Umgebung eines chemisorbierten Atoms eintreten. Gleichzeitig können die chemisorbierten Teilchen dadurch, je nach ihrer Lage zueinander, angezogen oder abgestoßen werden, was eine Erhöhung oder Erniedrigung der Adsorptionswärme verursachen sollte. Diese Überlegungen wurden zur Frörterung der Befunde im System Ni/H_2 herangezogen ^{49,55}.

Inwieweit diese Deutungen auf das System Ni/CO übertragen werden können, ist zur Zeit noch nicht zu übersehen, zumal beim Kohlenmonoxid noch ein weiterer Aspekt in Betracht gezogen werden muß. Aus Strukturuntersuchungen an Metallcarbonylen ⁵⁹ weiß man, daß Kohlenmonoxid sowohl linear als auch brückenförmig mit Metallatomen verknüpft sein kann. Zur Identifizierung der Art der Bindung können sowohl Arbeiten mit LEED als auch Untersuchungen mit IR-Spektren herangezogen werden. Die zahlreichen veröffentlichten Ergebnisse, bei denen Aufdampffilme, Trägeradsorbentien und Einkristallflächen untersucht worden sind, geben ein sehr widersprüchliches Bild.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige Ergebnisse der Auswertung von IR-Spektren. Die Mehrzahl der Autoren scheint, besonders in den letzten Jahren, zu der Meinung zu kommen, daß sich aus IR-Arbeiten eine Brückenbindung des Kohlenmonoxids an Nickeloberflächen nicht folgern läßt.

Mit Hilfe der LEED-Methode wurden die Kristallflächen (100), (110) und (111) von Nickel, das mit CO belegt war, untersucht. Für die (100)-Fläche wird eine Brückenbindung vorgeschlagen, bei der ein CO-Molekül auf zwei Nickelatome kommt ⁶⁶⁻⁶⁸. Auf der (110)-Fläche ist ein CO-Molekül pro Nickelatom feststellbar ⁶⁹, während auf (111)-Nickel eine 4-Struktur, das heißt, ein CO-Molekül pro vier Nickelatome gefunden wurde ⁵³.

Die Ergebnisse aus LEED-Messungen an Einkristallen sind zur Diskussion der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten

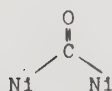
Adsorbens	IR-Banden	Folgerungen über den Bindungszustand	Sonstige Aussagen	Lit.-Zitat
Nickel auf SiO_2 -Träger	2080 und 1940 cm^{-1}	Bande bei 2080 cm^{-1} + linear geb. CO; bei $1940 + \text{CO}$ mit Brückenbindung	Vergleich mit IR-Spektren von Carbonsäuren + Brückenbindung	60, 61
Nickelfilm auf O_2 kondensiert	1940, 2080 cm^{-1} und 435 cm^{-1}	nur linear geb. CO	-	62
Nickelfilm aufgedampft	1900 und 2050 cm^{-1}	-	Bande bei 2050 cm^{-1} + Nickelcarbonyl	63
Nickelfilm aufgedampft	$1710 - 1960 \text{ cm}^{-1}$ und 2050 cm^{-1}	-	Bande bei 2050 hat niedrigeren, die bei $1710 - 1960$ hohen π -Bindungsanteil	64
Nickelfilm	2090 (nur bei tiefen Temp.), $1650 - 1950$	bei $1650 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ linear geb. CO mit π -Bindungsanteilen	bei 273 K verschwindet die Bande bei 2090 ; bisher genaue Zuordnung der Banden nicht möglich	65

T A B E L L E 1

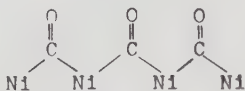
Übersicht über Ergebnisse von IR-Untersuchungen am System Ni/CO

Resultate an polykristallinen Nickelfilmen jedoch nur bedingt heranzuziehen, da bei 273 K wegen der vorhandenen Beweglichkeit die Flächenspezifität der Adsorption keine Bedeutung mehr haben kann.

Eine induzierte Heterogenität, die CO mit Brückenbindung und linear gebundenes CO berücksichtigt, hat Degras⁵⁴ vorgeschlagen. Er nimmt an, daß drei Bindungstypen von CO auf Nickel möglich sind



(1)



(2)



(3)

und stellt auf Grund seiner kinetischen Untersuchungen das in Abb. 15 wiedergegebene Energieschema auf.

Der Bindungstyp (3) soll dabei durch den anfänglich allein vorliegenden Typ (1) induziert werden und bei Belegungen bis $\theta = 0,5$ als Zwischenstufe bei der Bildung des Typs (1) dienen. Das deutet er so, daß ein Molekül, das nach Typ (1) gebunden ist, eine lokale Störung erzeugt, die für ein aus der Gasphase auftreffendes Molekül eine zunächst lineare Bindung vom Typ (3) wahrscheinlicher macht. Dem linear gebundenen CO verbleibt jedoch ein freies Elektronenpaar, das zum Übergang in eine Brückenbindung vom Typ (1) verwendet werden kann. Durch zunehmende Belegung wird die Störung durch CO in Bindungstyp (1) so groß, daß ein neuer Zustand induziert wird; denn die nicht gebundenen Elektronenpaare des CO im Zustand (3) finden kaum mehr ein benachbartes freies Oberflächenatom, so daß als resultierende Bindungsart die des Typs (2) möglich erscheint.

Degras findet diese Beschreibung bestätigt durch Messungen der Druckabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit bei niedrigen und hohen Belegungen.

Seine Vorstellungen stützen sich auf spezielle Bindungsmöglichkeiten des Kohlenmonoxidmoleküls. Die weiter oben auf-

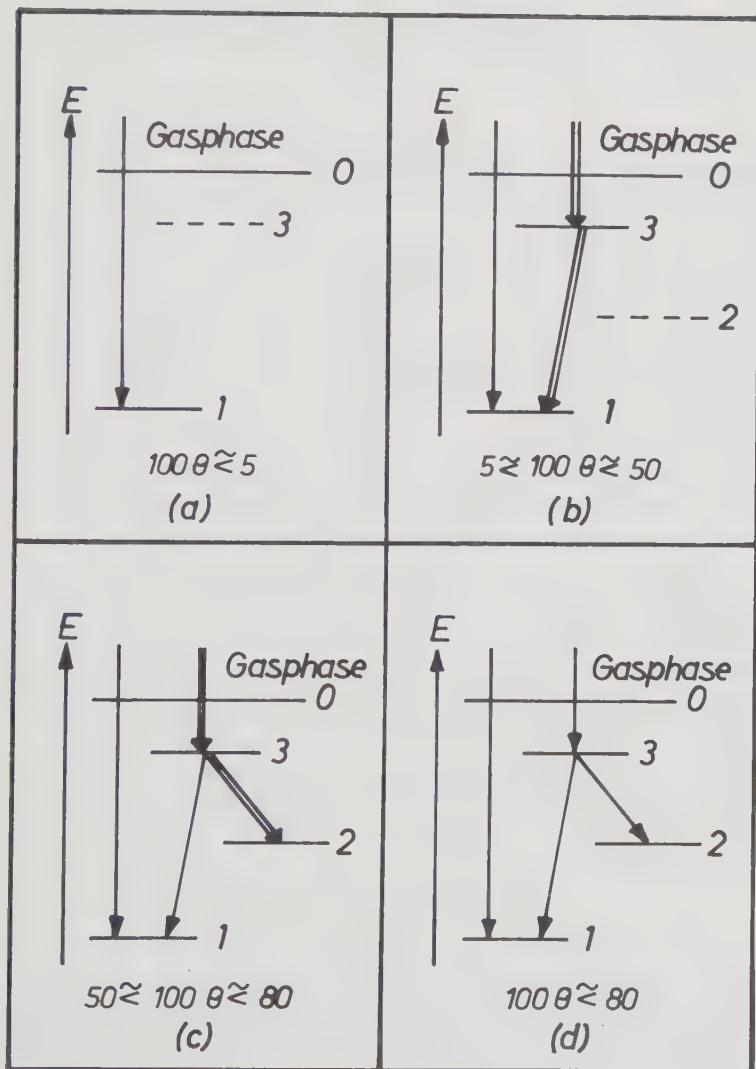


Abb. 15 Energieschema der verschiedenen Adsorptionszustände des Systems Ni(110)/CO bei den Belegungen

- (a) $\theta < 5 \cdot 10^{-2}$ (b) $5 \cdot 10^{-2} < \theta < 5 \cdot 10^{-1}$
 (c) $5 \cdot 10^{-1} < \theta < 8 \cdot 10^{-1}$ (d) $\theta > 8 \cdot 10^{-1}$

gezeigten Parallelen zwischen der Wasserstoff- und der Kohlenmonoxidadsorption deuten jedoch darauf hin, daß laterale Wechselwirkungen in der Adsorptionsphase für das Entstehen neuer Zustände von entscheidender Bedeutung sein müssen.

4.2.4 Aufnahmekapazität von Nickelfilmen für Kohlenmonoxid und Vergleich mit den Werten für Wasserstoff

Die Aufnahmekapazitäten von verschiedenen aufgedampften Nickelfilmen schwanken auf Grund von Unterschieden in der Rauigkeit mehr oder minder stark. Aus einer größeren Zahl von Filmen, die mit CO belegt wurden, ergibt sich als Mittelwert für die Belegung, bei der die monomolekulare Bedeckung erreicht ist, etwa $17 \cdot 10^{14}$ Moleküle CO/cm^2 makroskopischer Oberfläche.

Klier⁴² findet beim Vergleich der (100)- und (110)-Flächen des Nischeinkristalls einen Wert vergleichbarer Größe, besonders unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Filme einen Rauigkeitsfaktor zwischen 1 und 2 aufweisen. Er stellt fest, daß beide Flächen etwa die gleiche Menge CO aufnehmen, nämlich 11 bis $13 \cdot 10^{14}$ Moleküle CO/cm^2 . Da aber die (100)-Ebene $16,5 \cdot 10^{14}$ und die (110)-Ebene $11,4 \cdot 10^{14}$ Nickelatome pro cm^2 hat, kann nach seiner Meinung die Zahl der Nickelatome auf die Aufnahmekapazität keinen Einfluß haben. Er folgert daraus, daß die laterale Wechselwirkung der adsorbierten CO-Moleküle für die adsorbierte Menge die entscheidende Größe ist.

Vergleicht man die aufgenommene Menge Kohlenmonoxid mit der des Wasserstoffs, so findet man, bezogen auf Moleküle, keinen großen Unterschied. Nach Bröcker⁷⁰ liegt ein mittlerer Wert bei $15 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 . Da nun aber der Wasserstoff atomar adsorbiert ist, beträgt die monoatomare Belegung für Wasserstoff $30 \cdot 10^{14}$ Atome H/cm^2 . Nimmt man an, daß lediglich die angeschnittenen Oktaederlücken bzw. Tetraederlücken auf der (100)- bzw. (111)-Fläche als Adsorptionsplätze in Frage kommen, so zeigt sich allein auf Grund der räumlichen Verhältnisse, daß wohl alle Plätze durch Wasserstoff nicht aber durch das viel größere Kohlenmonoxid belegt werden können.

5. Messung von Adsorptionswärmen, Widerstandsänderungen und Gleichgewichtsdrucken bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen bei 273 K

5.1 Adsorption von Wasserstoff auf Nickelfilmen, die mit Kohlenmonoxid vorbelegt sind

Abb. 16 zeigt die graphische Auftragung der Widerstandsänderung und der differentiellen Adsorptionswärme gegen die Belegung. Bei dem Versuch wurde eine Vorbelegung mit Kohlenmonoxid bis $6,7 \cdot 10^{14}$ Moleküle CO/cm^2 durchgeführt, was etwa einer halb molekularen Bedeckung der Filmoberfläche entspricht. Anschließend wurde mit Wasserstoff weiterbelegt, bis ein nur noch sehr kleiner Wert der Adsorptionswärme eine Vollbelegung anzeigte.

Die für Kohlenmonoxid gemessenen Wärmen entsprechen in ihrer Größe und ihrem Verlauf genau den in Kapitel 4.2.1 besprochenen Ergebnissen für niedrige Belegungen mit CO.

Eine nun folgende Zugabe von Wasserstoff erzeugt Adsorptionswärmen, die um 3 bis 4 kcal/mol größer sind als die an reinen Filmen gemessenen Werte. Damit liegt eine gute Übereinstimmung mit analogen Untersuchungen von Bröcker⁷⁰ vor, der die Wasserstoffadsorption bei geringer Vorbelegung mit Kohlenmonoxid untersuchte.

Der Widerstand steigt bis zur halb molekularen CO-Belegung bis zu einem Maximalwert an. Aus der Anfangssteigung errechnet sich auf dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Weg für das Produkt der Konstanten $\rho_0 l_0 A$

$$\rho_0 \cdot l_0 \cdot A = 1,72 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}$$

Da das Kohlenmonoxid auf einen unbelegten Film gegeben wird, liegt eine unbeeinflusste Adsorption vor. Der Wert stimmt deshalb gut mit den in 4.1.2 aufgeführten Daten überein.

Die am Widerstandsmaximum einsetzende Belegung mit Wasserstoff verursacht nun einen steileren Widerstandsabfall als bei unvorbelegten Filmen und geht über in einen Sättigungswert, der bei der Adsorption von Wasserstoff allein bei 273 K nicht gefunden wird. In Abb. 17 ist zum Vergleich die Widerstandsänderung eines unvorbelegten Films bei der

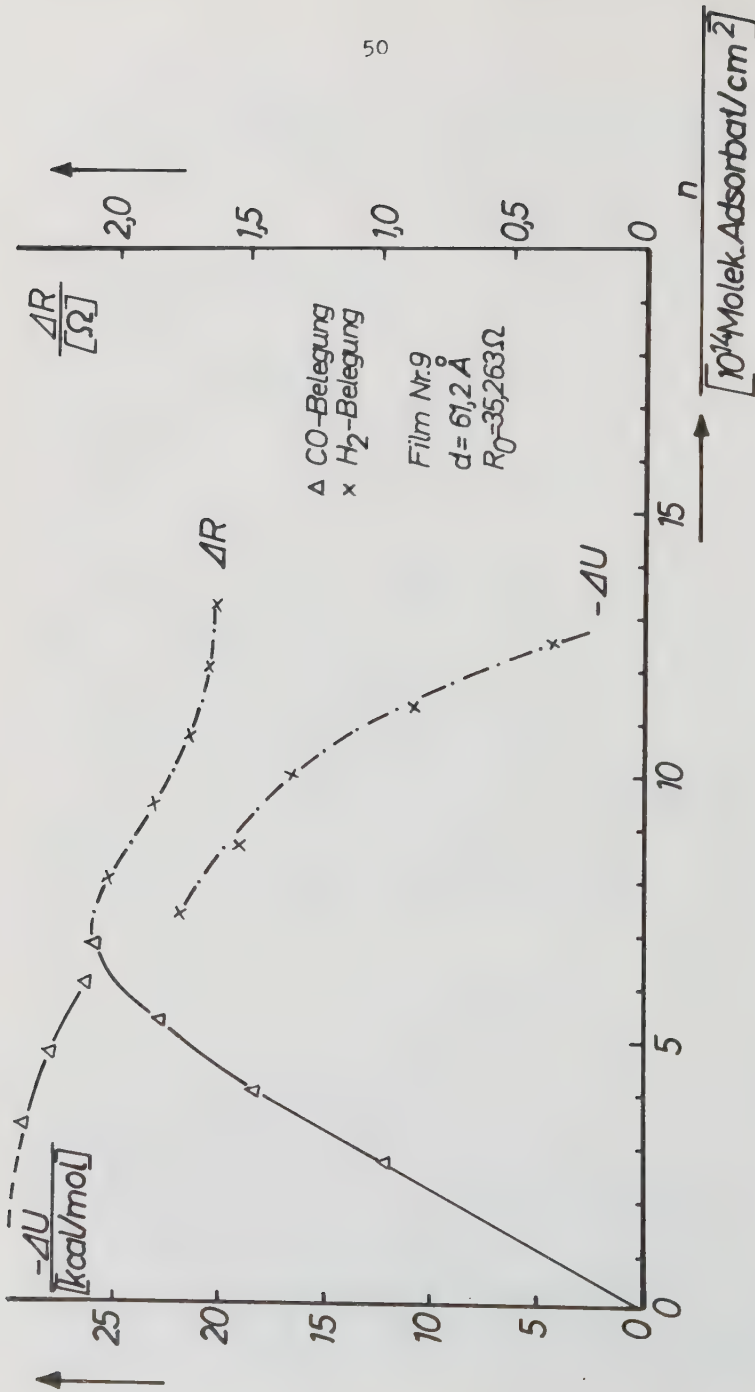


Abb. 16 Adsorptionswärme und Widerstandsänderung bei der Adsorption von Wasserstoff auf einem Film, der mit $6,7 \cdot 10^{14}$ Molekülen CO/cm² vorbelegt war

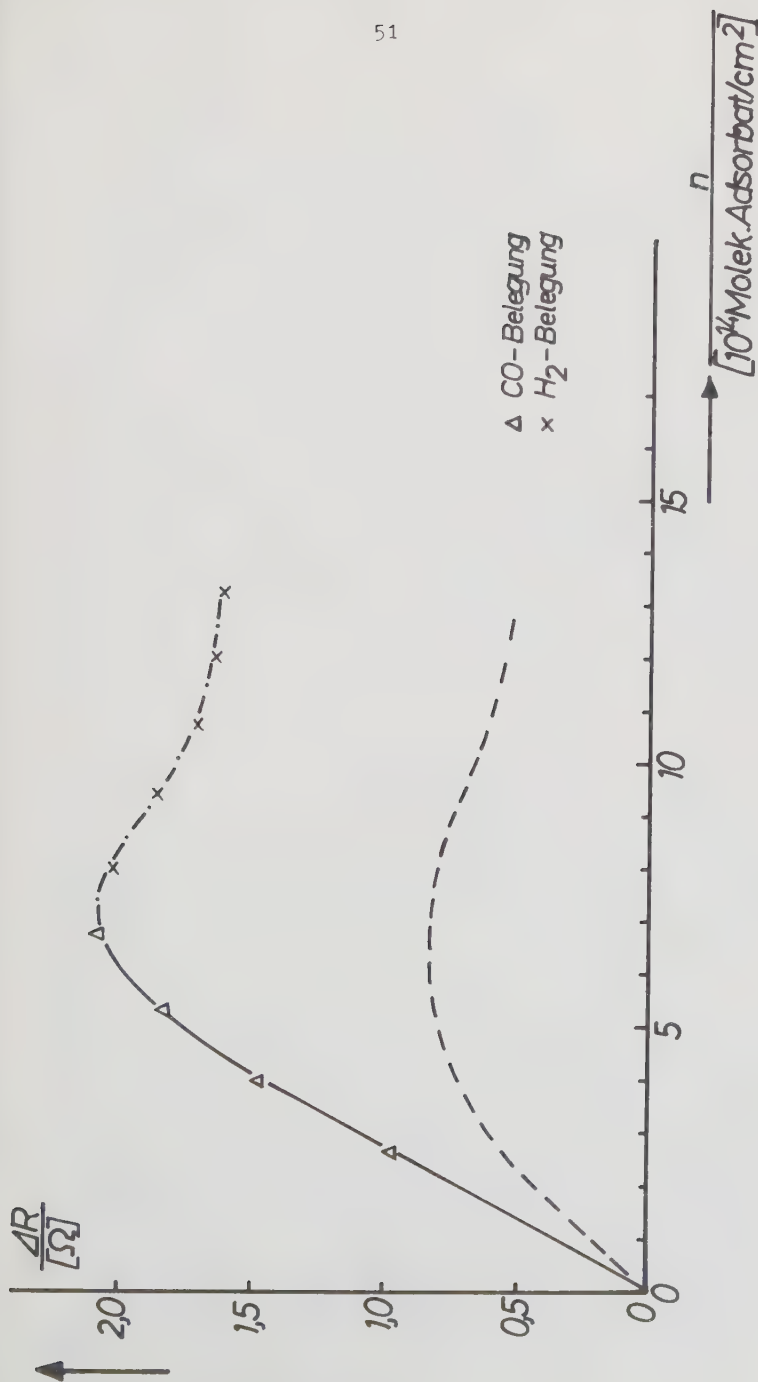


Abb. 17 Vergleich der Widerstandsänderung aus Abb. 16 mit der Widerstandsänderung bei der Adsorption von Wasserstoff an unvorbelegte Nickel­filmen

Adsorption von Wasserstoff zusammen mit der oben beschriebenen Widerstandskurve aufgetragen. Aus dieser Gegenüberstellung erkennt man, daß bei Vorbelegung mit Kohlenmonoxid bis zur halben Monoschicht ein steilerer Abfall des Widerstands bei der nachfolgenden Wasserstoffadsorption erfolgt. Im Gegensatz zu der von Bröcker⁷⁰ gemachten Beobachtung lassen sich die für die Wasserstoffadsorption geltenden Kurvenäste hinter dem Widerstandsmaximum durch Parallelverschiebung nicht zur Deckung bringen.

Die Aufnahmekapazität des Films scheint unabhängig von der Vorbelegung mit CO bei etwa $15 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorpt/cm² geometrischer Oberfläche zu liegen. Der Wert unterliegt jedoch größeren Schwankungen, da sich die wahre Oberfläche und die geometrische Oberfläche um den von Film zu Film etwas variierenden Rauigkeitsfaktor unterscheiden. Dieser kann für aufgedampfte Filme nicht direkt gemessen werden. In Tabelle 2 sind die Werte für Vollbelegung bei einem unterschiedlichen Grad der Vorbelegung mit CO aufgeführt.

T A B E L L E 2

Vorbelegung mit CO bis	Vollbelegung bei	Zitat
$2 \cdot 10^{14}$ Molek. CO/cm ²	$15 \cdot 10^{14}$ Molek. Adsorpt/cm ²	70
$3,6 \cdot 10^{14}$ Molek. CO/cm ²	$17 \cdot 10^{14}$ Molek. Adsorpt/cm ²	70
$6,7 \cdot 10^{14}$ Molek. CO/cm ²	$13 \cdot 10^{14}$ Molek. Adsorpt/cm ²	diese Arbeit

Die durch eine Vorbelegung mit Kohlenmonoxid verursachte Erhöhung der Adsorptionswärme von Wasserstoff und der veränderte Verlauf des Widerstands können prinzipiell zwei Ursachen haben.

Es wäre einerseits denkbar, daß das Kohlenmonoxid mit dem der Film belegt ist, die Eigenschaften der freien Oberfläche so verändert, daß für die nachfolgende Wasserstoffadsorption andere Bedingungen vorliegen als bei einer H₂-Adsorption auf einer reinen Ni-Oberfläche. Dies wäre eine indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Spezies über das

Metall.

Es könnte andererseits aber auch eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Kohlenmonoxid auf der Oberfläche und dem zugegebenen Wasserstoff stattfinden. Dann würde sich ein Adsorptionskomplex aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bilden. Lapujoulade ¹⁰ meint bei der Simultanadsorption von beiden Gasen mit Hilfe der Flash-Desorption einen solchen Adsorptionskomplex bei höheren Belegungen gefunden zu haben.

Es reichen jedoch schon sehr geringe Mengen CO um eine charakteristische Erhöhung der Adsorptionswärme von Wasserstoff zu verursachen. Auf diese Tatsache war bereits früher hingewiesen worden ⁷¹. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Größe der Adsorptionswärme deutlich von den herrschenden Vakuumbedingungen abhängt. Schon bei Filmen, die bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr aufgedampft sind, erhöhte sich die Adsorptionswärme für Wasserstoff von 18 kcal/mol auf 20 kcal/mol. Der störende Bestandteil des Restgases dürfte Kohlenmonoxid sein ⁷².

Da weiterhin diese Erhöhung unabhängig vom Grad der Vorbelegung bei etwa 3 bis 4 kcal/mol liegt, müßte der Adsorptionskomplex auch schon bei kleineren Vorbelegungen gebildet werden. Das Auftreten eines definierten Adsorptionskomplexes würde daneben auch noch einen spezifischen, vom Grad der Vorbelegung mit Kohlenmonoxid abhängigen Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit der Filmoberfläche für Wasserstoff ausüben. Die monomolekulare Belegung liegt jedoch für die Mischadsorption in dem Bereich, der auch für die Belegung mit Wasserstoff allein gefunden wurde.

Wenn auch mit den hier untersuchten Meßgrößen eine eindeutige Entscheidung zwischen Adsorptionskomplex und indirekter Wechselwirkung nicht möglich ist, so scheint doch eine unmittelbare Bindung des Wasserstoffs an das Kohlenmonoxid unter den vorliegenden Bedingungen weniger wahrscheinlich.

Eine indirekte Wechselwirkung dagegen ist einerseits theoretisch möglich ^{56,57,58} und wurde andererseits zur Deutung von verschiedenen anderen Adsorptionsproblemen schon mehrfach herangezogen.

5.2 Adsorption von Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen, die mit Wasserstoff vorbelegt sind

5.2.1 Meßergebnisse

Neben dem Einfluß von präadsorbiertem Kohlenmonoxid auf die Wasserstoffadsorption ist auch der umgekehrte Fall, nämlich der Einfluß von präadsorbiertem Wasserstoff auf eine nachfolgende Adsorption von CO untersucht worden.

Abb. 18 zeigt die Änderung des Widerstands und die Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung, nachdem ein Nickelfilm bis $5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2 pro cm^2 geometrischer Oberfläche mit Wasserstoff vorbelegt worden war. Anschließend wurde schrittweise Kohlenmonoxid zugegeben bis in der Gasphase ein Gleichgewichtsdruck von $7 \cdot 10^{-4}$ Torr zu messen und die Adsorptionswärme auf nur noch kleine Werte abgefallen war.

Widerstandsänderung und Adsorptionswärme entsprechen bei der Vorbelegung mit Wasserstoff den Ergebnissen bei der Adsorption von Wasserstoff auf reinen Nickelfilmen, die an anderer Stelle bereits eingehend erläutert sind ²⁹. Die gegenüber früheren Messungen ^{24,29} etwas höhere Adsorptionswärme läßt darauf schließen, daß eine sehr geringe Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid vorliegt ⁷⁰. Die Vorbelegung mit Wasserstoff liegt noch unter der halb molekularen Belegung, da das Widerstandsmaximum noch nicht erreicht ist ⁷³.

Bei der ersten CO-Zugabe tritt wieder der schon in Kapitel 4.2.1 beschriebene Adsorptionseffekt der Glaswände auf. Deshalb ist in dem gepunkteten Bereich der Wärmekurve eine Festlegung der Adsorptionswärme unsicher. Alle weiteren Werte konnten jedoch genau und reproduzierbar gemessen werden.

Im Bereich von $n = 8 \cdot 10^{14}$ bis $n = 16 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat pro cm^2 geometrischer Oberfläche sinkt die Adsorptionswärme mit zunehmender Belegung von 29 kcal/mol kontinuierlich auf 20 kcal/mol ab. Zwischen 16 und $20 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/ cm^2 liegt ein angenähert horizontaler

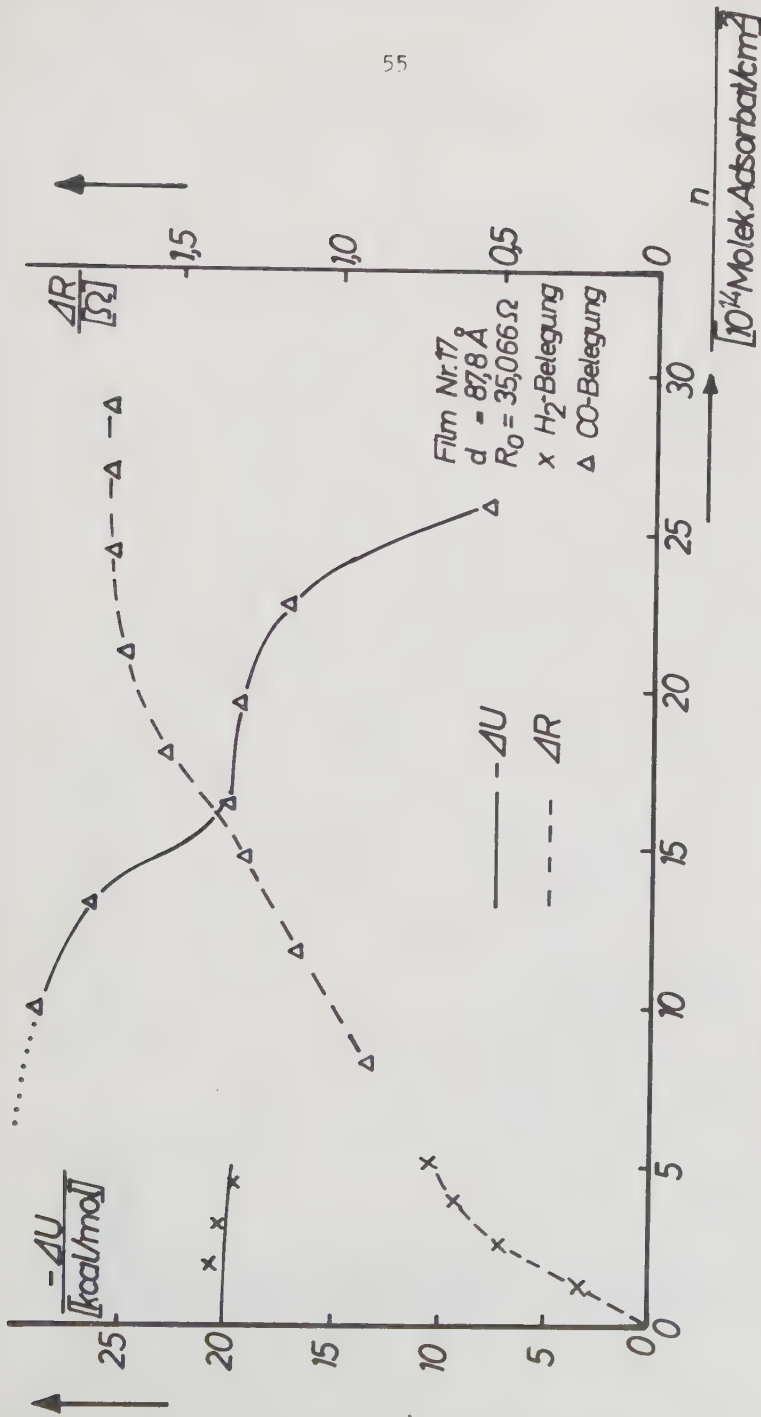


Abb. 18 Widerstandsänderung und Adsorptionswärme bei der Adsorption von Wasserstoff auf einem Nickelfilm und bei dessen nachfolgender Belegung mit Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Belegung n

Verlauf der Adsorptionswärme mit einem Wert von 20 kcal/mol. Bei weiter zunehmender Belegung sinkt sie dann stetig auf sehr kleine Werte ab.

Abgesehen von gewissen Streuungen in der Belegung und der Größe der Adsorptionswärme konnte der prinzipielle Verlauf in mehreren Messungen bestätigt werden. Es bereitet gewisse Schwierigkeiten, die aus verschiedenen Messungen gewonnenen Werte auf einen gleichen Belegungsmaßstab zu beziehen. In Abb. 19 wird dafür Γ genommen, wobei $\Gamma = 1$ die Belegung sein soll, bei der - ähnlich wie in Kapitel 4.2.1 - die Adsorptionswärme auf Werte < 10 kcal/mol gesunken und der Gleichgewichtsdruck auf $> 10^{-4}$ Torr angestiegen ist [†]). Es zeigt sich, daß das charakteristische Plateau hinter dem Abfall der Adsorptionswärme bei allen Versuchen im gleichen Bereich von $0,5 < \Gamma < 0,8$ auftritt.

Die Widerstandsänderung bei der Adsorption von CO auf mit Wasserstoff vorbelegtem Nickel ist ebenfalls in Abb. 18 dargestellt. Sie nimmt, wie die Adsorptionswärme, einen typischen Verlauf mit der Belegung. Nach einem fast linearen Anstieg im Belegungsbereich $8 \cdot 10^{14} < n < 15 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² tritt bei einer Belegung von rund $15 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² ein deutlicher Wendepunkt der Kurve auf. Ein Vergleich mit der dazugehörigen Wärmekurve zeigt, daß bei dieser Belegung die Kurve der Adsorptionswärme in das Plateau übergeht. Mit zunehmender Belegung strebt der Widerstand schließlich einem Sättigungswert zu.

Um das Widerstandsverhalten noch einmal deutlich zu dokumentieren, sind in Abb. 20 die durch die CO-Adsorption an vier weiteren Filmen hervorgerufenen Widerstandsänderungen in Abhängigkeit von Γ dargestellt. Auch hier beobachtet man deutlich den Wendepunkt im Widerstandsverlauf.

Abb. 21 faßt die Schwerpunktskurven aus Abb. 19 und 20 zusammen. Es bestätigt sich der in Abb. 18 an einem einzigen

[†]) Γ ist nicht identisch mit θ , da sich θ auf die adsorbier-te Menge, Γ jedoch auf die zugegebene Menge Wasserstoff und Kohlenmonoxid bezieht.

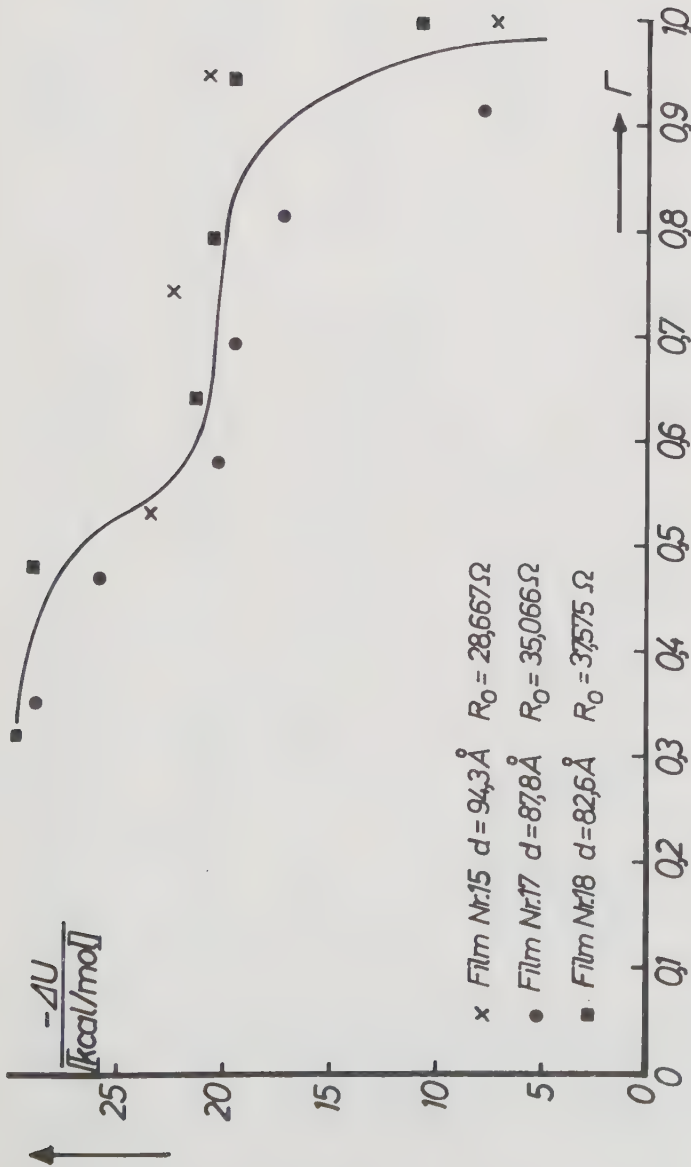


Abb. 19 Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid auf mehreren mit Wasserstoff vorbelegten Nickelfilmen in Abhängigkeit von der Belegung r

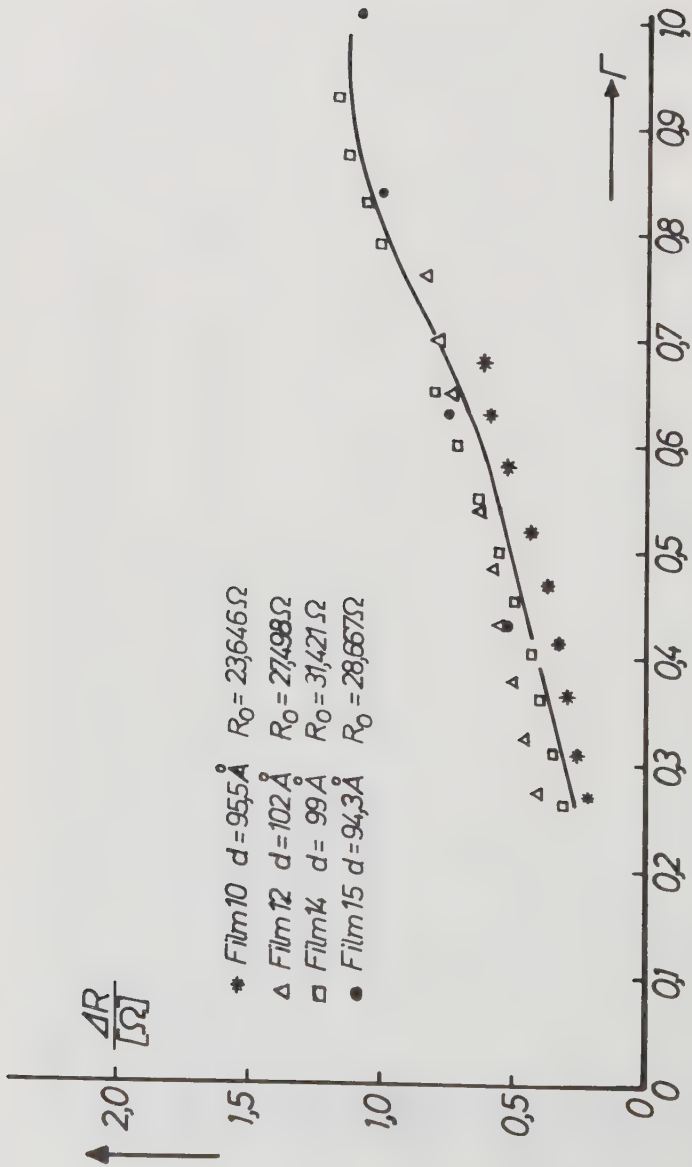


Abb. 20 Widerstandsänderung bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid auf mehreren mit Wasserstoff vorbelegten Filmen in Abhängigkeit von der Belegung r

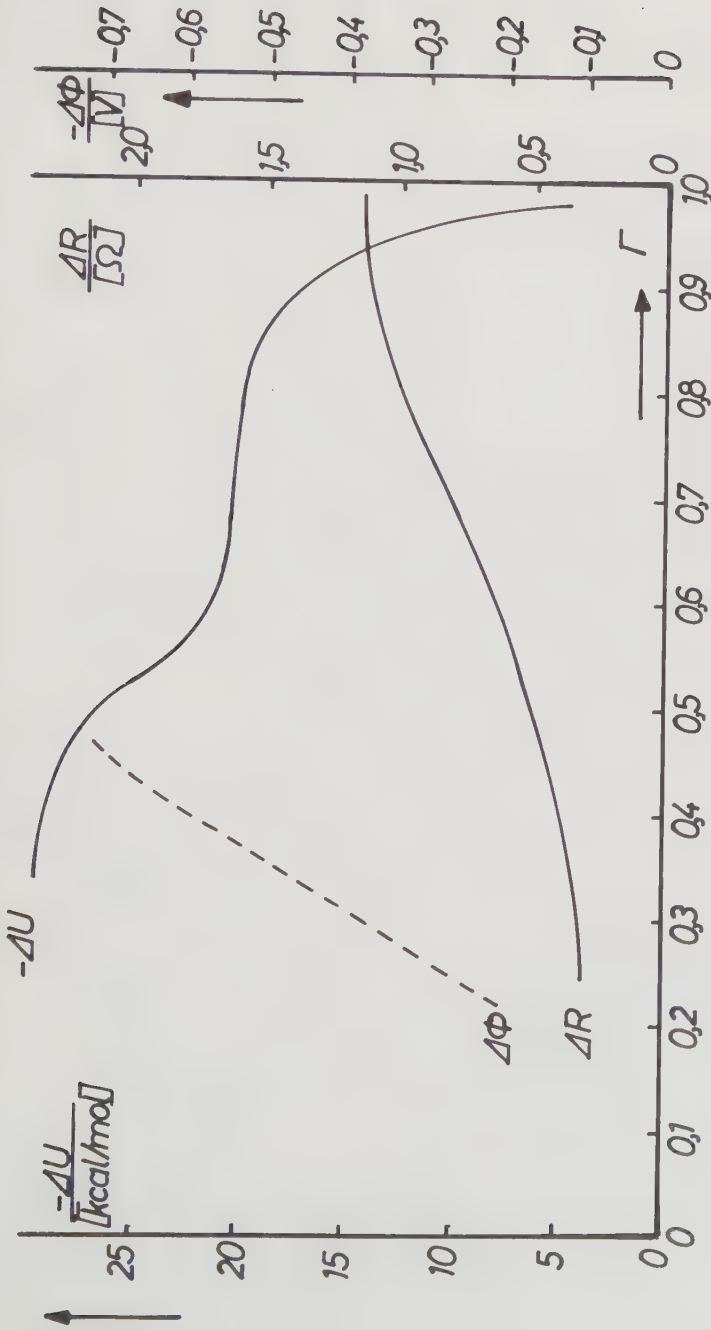


Abb. 21 Widerstandsänderung, Adsorptionswärme und Oberflächenpotential bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf mit Wasserstoff vorbelegten Filmen in Abhängigkeit von der Belegung Γ

Film erläuterte Zusammenhang zwischen dem Auftreten des Wendepunktes in der Widerstandskurve und des Plateaus in der Wärmekurve.

In die Abbildung ist zusätzlich aufgenommen die Änderung des Oberflächenpotentials bei der Adsorption von Kohlenmonoxid nach Wasserstoffvorbelegung. Es wurde nur in dem Belegungsbe- reich gemessen, in dem noch kein merklicher Gleichgewichtsdruck in der Gasphase feststellbar war. Beim Auftreten von Wasserstoff im Gasraum wurde die Kathode abgeschaltet, um die Bildung von atomarem Wasserstoff durch die glühende Kathode zu vermeiden. Die Werte wurden der Literatur⁴⁰ entnommen. Das Oberflächenpotential sinkt linear mit einer Steigung von $-1,06 \cdot 10^{-15} \text{ V cm}^2 /$ Moleküle Adsorbat. Bei $\Gamma \approx 0,4$ wird die Steigung kleiner, was eine Krümmung des Kurvenverlaufs zur Folge hat. Bei $\Gamma = 0,46$ wurde die Messung des Oberflächenpotentials abgebrochen.

Die Abb. 22 stellt dar, wie sich die Geschwindigkeitskonstante k_D der CO-Adsorption an mit Wasserstoff vorbelegten Filmen in Abhängigkeit von der Belegung ändert. Die Werte für k_D können, wie in Kapitel 2.5.3 erläutert, aus der Zeitabhängigkeit der Widerstandsänderung, die nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung verläuft, berechnet werden.

Wenn auch in der Größe von k_D Unterschiede bis zu $\pm 15\%$ von Film zu Film vorhanden sind, so zeigt sich doch bezüglich des Verlaufs eine einheitliche Tendenz. Von $\Gamma = 0,3$ bis $\Gamma = 0,65$ sinkt die Geschwindigkeitskonstante ausgehend von Werten zwischen $0,24 \text{ sec}^{-1}$ und $0,29 \text{ sec}^{-1}$ kontinuierlich ab. Bei einer Belegung zwischen $0,6 < \Gamma < 0,7$ knickt die Kurve dann ab und geht über in einen angenähert horizontalen Verlauf oder sie durchläuft ein Minimum. In jedem Fall ist aber bei dieser Belegung eine deutliche Änderung im Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten feststellbar. Ein Vergleich mit den Kurven in Abb. 21 zeigt, daß bei einer Belegung von etwa $\Gamma = 0,6$ bis $\Gamma = 0,7$ in der Wärmekurve das Plateau auftritt und die Widerstandskurve einen Wendepunkt hat.

Abb. 23 und Abb. 24 zeigen den Druckverlauf in der Gasphase bezogen auf die Belegung des Films mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in halblogarithmischer bzw. linearer Darstellung.

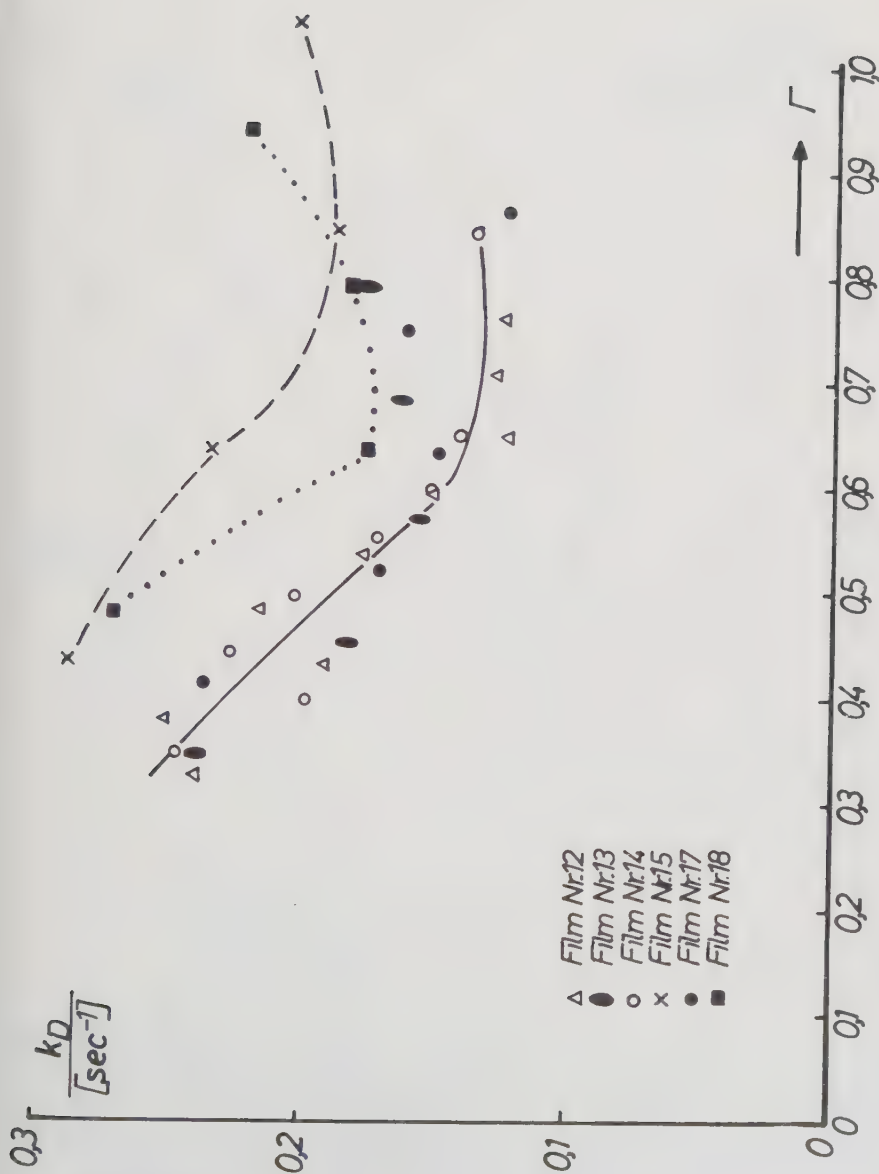


Abb. 22 Geschwindigkeitskonstanten der CO-Adsorption auf mit Wasserstoff vorbelegten Filmen in Abhängigkeit von der Belegung Γ

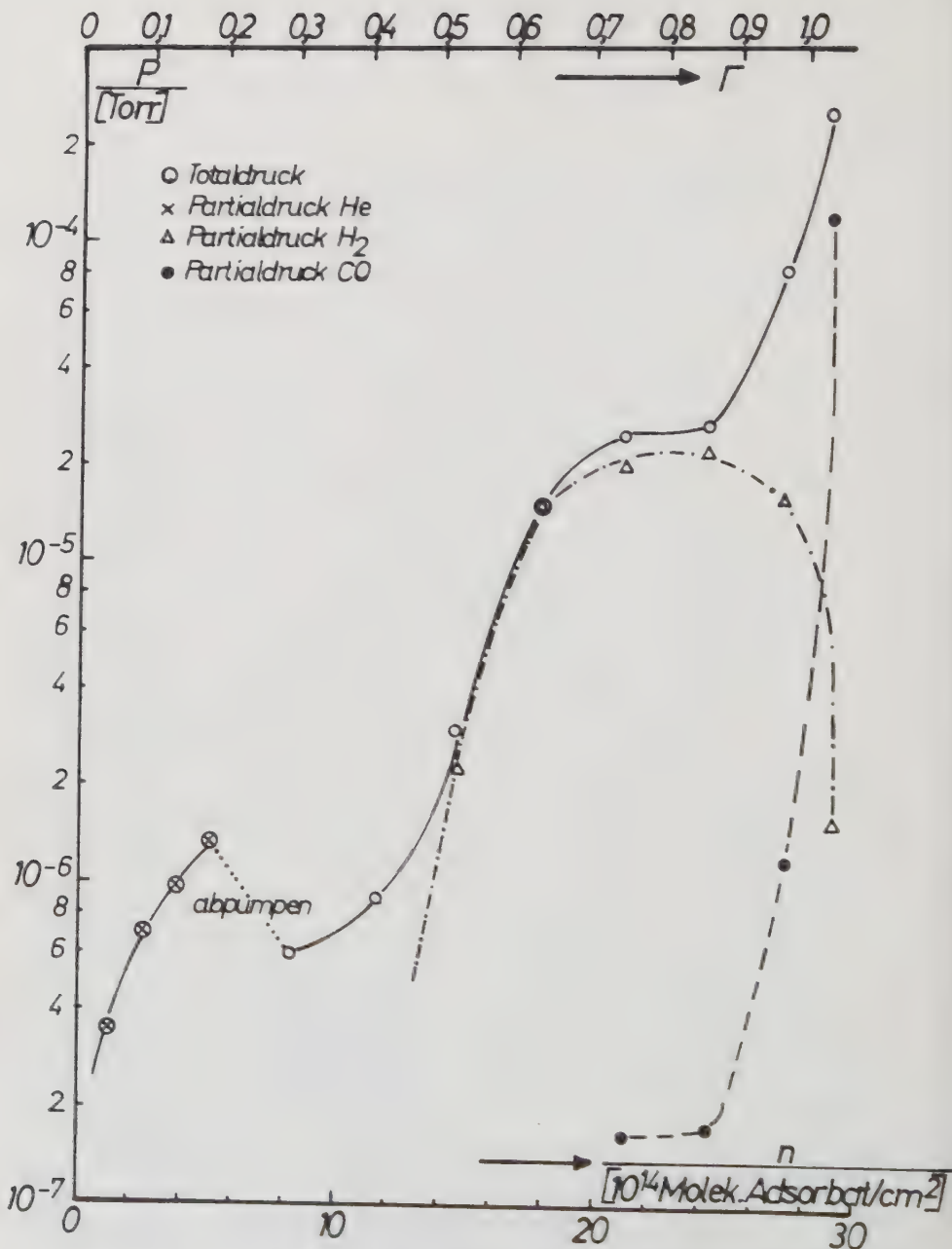


Abb. 23 Halblogarithmische Darstellung des Druckverlaufs in der Gasphase bei der Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von den Belegungen n und Γ

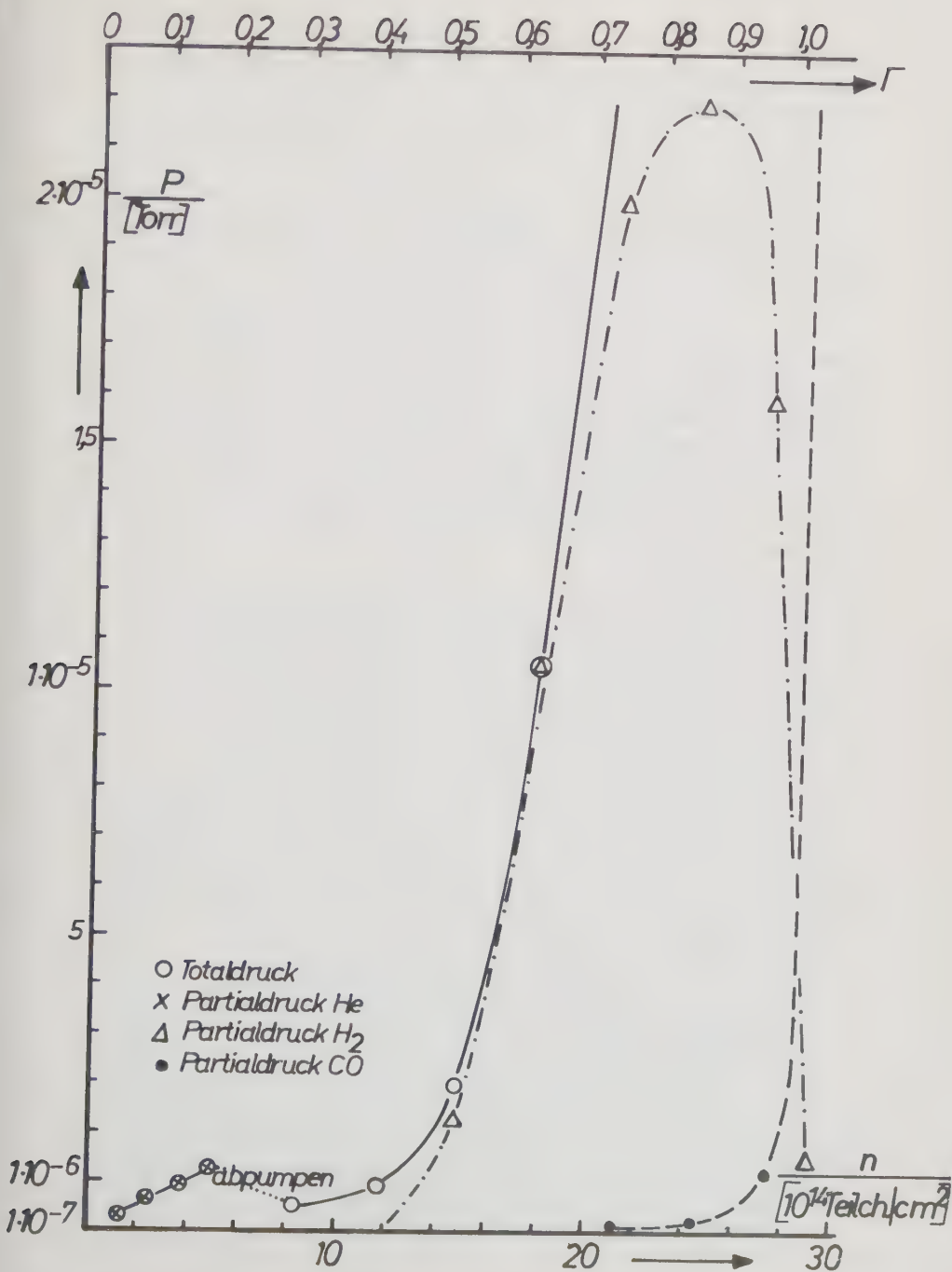


Abb. 24 Lineare Darstellung des Druckverlaufs von Abb. 23

Es wurden verfolgt der Gesamtdruck mit Hilfe eines Ionisationsmanometers und die Partialdrucke von Helium, Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit einem Massenspektrometer.

Bei den Wasserstoffzugaben (Belegung bis $5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2) steigt der Druck in der Gasphase von $< 10^{-7}$ Torr pro Zugabe um etwa $3 \cdot 10^{-7}$ Torr an und erreicht den Endwert von $1,3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Der Gesamtdruck entspricht in diesem Bereich dem Heliumpartialdruck, das heißt außer Helium befindet sich kein anderes Gas in der Gasphase.

Das Auftreten von Helium bei der Zugabe von Wasserstoff erklärt sich daraus, daß der Wasserstoff aus Ampullen zugegeben wurde, die mit einem dünnen Zertrümmerungsventil versehen sind. Bei der Lagerung der Ampullen diffundiert allmählich etwas Helium durch die dünne Glashaut. Zum Zeitpunkt der Versuche betrug die Verunreinigung etwa 2 ‰ Helium.

Nach Beendigung der Wasserstoffzugaben wird der größte Teil des Heliums abgepumpt. Der Druck vor der ersten CO-Zugabe beträgt $6 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Bei den ersten zwei Zugaben von Kohlenmonoxid liegt der Gleichgewichtsdruck für Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der Gasphase bei Werten, die kleiner sind als 10^{-7} Torr. Daraus ist zu entnehmen, daß das Kohlenmonoxid quantitativ adsorbiert wird und kein Wasserstoff vom Film desorbiert.

Nach der dritten CO-Zugabe - bei einer Belegung von $14,8 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 - tritt zum erstenmal Wasserstoff in der Gasphase auf mit einem Druck von $2,3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Der Wasserstoffdruck steigt dann bei den folgenden Kohlenmonoxidzugaben und erreicht bei einer Belegung von $23 \cdot 10^{14}$ Teilchen/ cm^2 einen Maximalwert von $2,3 \cdot 10^{-5}$ Torr und sinkt bei weiterer CO-Belegung wieder ab.

Da während des Versuchs kein Gas abgepumpt wurde, bedeutet dies, daß der Wasserstoff zunächst durch das Kohlenmonoxid vom Film verdrängt wird, daß er später aber wieder adsorbiert wird. Papp⁴⁰ hat diese Verhältnisse näher studiert und gefunden, daß der gesamte präadsorbierte Wasserstoff verdrängt wird. Die Readsorption ist mit einem merklichen Zeitbedarf verbunden. Die in Abb. 23 und 24 aufgeführten Wasserstoffdrucke stellen deshalb keine Gleichgewichtsdrucke sondern

die Zustände etwa 5 min nach den einzelnen CO-Zugaben dar.

In dem Belegungsbereich, in dem der Wasserstoffpartialdruck seinen Maximalwert erreicht, tritt zum erstenmal Kohlenmonoxid in der Gasphase auf. Sein Partialdruck beträgt von 21 bis $24 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² etwa $1,7 \cdot 10^{-7}$ Torr, steigt dann aber mit den nächsten CO-Zugaben sehr rasch an auf Werte im 10^{-5} - und dann im 10^{-4} - Torrbereich, bis schließlich (aus der Darstellung nicht mehr zu entnehmen) der Druckanstieg pro Gaszugabe genau der zugegebenen Menge CO entspricht.

In den Abb. 23 und 24 ist zusätzlich ein Γ -Maßstab eingetragen, so daß auch hier ein Vergleich mit der Wärmekurve in Abb. 21 möglich ist. Man erkennt, daß das Auftreten des ersten Wasserstoffs in der Gasphase zusammenfällt mit dem Beginn des Plateaus in der Wärmekurve. Der CO-Partialdruck steigt an, sobald die Adsorptionswärmen auf kleine Werte abfallen.

5.2.2 Diskussion der Resultate

Die Vorbelegung mit Wasserstoff entspricht einer unbeeinflussten Adsorption von Wasserstoff auf reinen Filmen.

Bei den folgenden ersten Belegungsschritten mit Kohlenmonoxid fallen drei Tatsachen auf. Vergleicht man die Adsorptionswärmen bei Belegungen zwischen $n = 9 \cdot 10^{14}$ und $n = 15 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² in Abb. 18 oder die Werte der Wärmen im Bereich $0,35 < \Gamma < 0,55$ in Abb. 19 mit Adsorptionswärmen von Kohlenmonoxid an reinen Filmen bei niedrigen Belegungen (etwa bis $\theta = 0,5$ in Abb. 11), so ist bezüglich der Größe der Werte, sowie bezüglich des Verlaufs eine weitgehende Ähnlichkeit vorhanden. Im Gegensatz dazu fanden Klemperer und Stone¹³, daß die Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid auf Anfangswerte von 58 kcal/mol steigt, wenn man vorher Wasserstoff adsorbiert.

Es fällt weiterhin auf, daß in diesem Belegungsbereich der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase bei sehr kleinen Werten liegt, woraus zu schließen ist, daß die gesamte Menge an zugegebenem Kohlenmonoxid adsorbiert wird, vom Film aber noch nichts verdrängt wird.

Einen dritten Aspekt liefert die Messung des Oberflächenpotentials. Die Steigung des linearen Anstiegs beträgt für

die ersten CO-Belegungsschritte auf einen Film, der mit Wasserstoff vorbelegt worden ist, $-1,06 \cdot 10^{-15}$ V cm²/Moleküle Adsorbat. Bei reinen Filmen findet man für niedrige bis mittlere CO-Belegungen einen Wert von $-1,14 \cdot 10^{-15}$ V cm²/Moleküle CO, das heißt, die Werte stimmen, innerhalb einer gewissen Streubreite, überein.

Alle drei Befunde deuten übereinstimmend darauf hin, daß in dem angegebenen Belegungsbereich bis etwa $15 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm², das heißt bis zu einer Belegung, die bei reiner CO- oder H₂-Adsorption einer monomolekularen Bedeckung entsprechen würde, eine weitgehend unbeeinflusste Adsorption des Kohlenmonoxids vorliegt. Die CO-Moleküle besetzen also, unbeeinflusst vom präadsorbierten Wasserstoff, die noch verbleibenden Adsorptionsplätze auf der Oberfläche bis diese vollständig mit Gas belegt ist.

Im Bereich der Wärmekurve zwischen $15 \cdot 10^{14}$ und $22 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² in Abb. 18 und $0,55 < \Gamma < 0,85$ in Abb. 19 tritt das Plateau in der Wärmekurve auf.

Die Adsorptionswärmen wurden hier, wie bei allen anderen Versuchen, nach der in Kapitel 2.5.3 angegebenen Gleichung berechnet. Da nun aber aus der Messung der Partialdrucke zu entnehmen ist, daß vom Abknicken der Wärmekurve in das Plateau an, Wasserstoff vom Film desorbiert, muß sich der gemessene Wärmeeffekt Q aus der Differenz der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids und der Desorptionswärme des Wasserstoffs unter Berücksichtigung der adsorbierten und desorbierten Kohlenmonoxid- bzw. Wasserstoffmengen zusammensetzen. Es ist also

$$Q = \Delta U_{\text{CO}} \cdot n_{\text{CO}} \cdot F/N_L - \Delta U_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{H}_2}(\text{des}) \cdot F/N_L$$

ΔU_{CO} ist die Adsorptionswärme in kcal/mol für das zugegebene Kohlenmonoxid, $F \cdot n_{\text{CO}}$ ist die zugegebene Menge Kohlenmonoxid, F die geometrische Fläche des Films und N_L die Loschmidt-Zahl. Der Term $\Delta U_{\text{CO}} \cdot n_{\text{CO}} \cdot F/N_L$ ist also die bei einem Belegungsschritt durch die Kohlenmonoxidadsorption freiwerdende Wärmemenge.

ΔU_{H_2} ist die Adsorptionswärme von Wasserstoff in kcal/mol und $F \cdot n_{\text{H}_2}(\text{des})$ ist die desorbierte Menge Wasserstoff, berechnet

aus der gemessenen Druckänderung in der Gasphase bei den einzelnen Belegungsschritten. Der Term $\Delta U_{H_2} \cdot n_{H_2}(\text{des}) \cdot F / N_L$ entspricht also der Energie, die aufgebracht werden muß, um den Wasserstoff vom Film zu desorbieren.

Die Adsorptionswärme des zugegebenen Kohlenmonoxids errechnet sich aus obiger Gleichung zu

$$\Delta U_{CO} = Q \cdot N_L / (n_{CO} \cdot F) + \Delta U_{H_2} \cdot n_{H_2}(\text{des}) / n_{CO}$$

Nach diesen Überlegungen wurden die Adsorptionswärmen in dem Belegungsbereich berechnet, in dem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid vom Film verdrängt wird. Die daraus erhaltenen Werte für ΔU_{CO} sind jedoch mit Sicherheit immer noch kleiner als die wirklichen Effekte. Dies liegt daran, daß sich die Werte für $n_{H_2}(\text{des})$ aus meßtechnischen Gründen erst etwa fünf Minuten nach der Gaszugabe durch Druckmessungen ermitteln ließen. Zu dieser Zeit ist aber nach den Erfahrungen von Papp⁴⁰ bereits ein großer Teil des Wasserstoffs wieder re-adsorbiert. Dadurch fällt der zweite Term in der letzten Gleichung zu klein aus.

Noch ein weiterer Effekt könnte zu einer Verfälschung der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids führen. Es wäre nämlich denkbar, daß die bei der Zugabe von Kohlenmonoxid freiwerdende Energie nicht nur teilweise zur Desorption von Wasserstoff sondern daneben auch noch zu einer Lockerung der Bindung von nicht desorbiertem Wasserstoff am Nickel verbraucht wird. Dies würde ebenfalls dazu führen, daß die im Bereich des Plateaus in Abb. 18 und Abb. 19 angegebenen Adsorptionswärmen für Kohlenmonoxid zu klein sind. Inwieweit eine derartige Bindungslockerung auftritt, ist aus den vorliegenden Ergebnissen nicht zu entnehmen.

Nach diesen Überlegungen muß der wahre Verlauf der Adsorptionswärme im Bereich des Plateaus in jedem Fall bei höheren Wärmen liegen als in Abb. 18 und 19 angegeben ist. Dadurch wird aber auch in diesem Belegungsbereich ein Vergleich mit der Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid an unvorbelegten Filmen sinnvoll.

Da, wie Papp⁴⁰ gezeigt hat, der gesamte auf dem Film vorhandene Wasserstoff durch Kohlenmonoxid verdrängt wird, kann

aus der auf dem Film vorhandenen Menge Wasserstoff von $5 \cdot 10^{14}$ Molekülen H_2/cm^2 und der im Bereich $15 < n < 24 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/ cm^2 zugegebene Menge CO von $9 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 in Abb. 23 die wahre Adsorptionswärme berechnet werden. Sie ergibt sich zu 25 kcal/mol und stimmt damit genau mit den Werten der Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid auf reinen Filmen im Belegungsbereich $0,5 < \theta < 0,7$ in Abb. 11 überein.

Im letzten Bereich der Wärmekurve bei $n > 22 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 in Abb. 18 bzw. $\Gamma > 0,85$ in Abb. 19 sinkt die Adsorptionswärme mit zunehmender Belegung rasch ab; zur gleichen Zeit tritt erstmalig Kohlenmonoxid in der Gasphase auf und sein Partialdruck steigt sehr schnell auf Werte im 10^{-4} Torr-Bereich. Beide Befunde deuten darauf hin, daß in diesem Bereich die Sättigung des Films mit Kohlenmonoxid eintritt.

Ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten hat Lapujoulade¹⁰ bei der Simultanadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Nickel-(111)-Flächen beobachtet. Er untersuchte mit diesen Gasen belegte Nickelflächen mit Hilfe der Flash-Desorption.

Seine Ergebnisse können jedoch nur mit gewissen Einschränkungen zum Vergleich herangezogen werden, da die maximale Belegung seiner Proben um den Faktor 3 bis 5 kleiner ist als bei den vorliegenden Messungen. Dieser Effekt könnte zwei Ursachen haben. Einerseits kann die Probe, die durch Erhitzen auf 1440 K gereinigt wird, sehr stark mit Kohlenstoff vorbelegt sein, auch wenn sie nachfolgend mit Sauerstoff behandelt wurde; andererseits können die aus der desorbierten Gasmenge bestimmten Belegungen dadurch zu klein ermittelt worden sein, daß die Metallteile der Apparatur - es wird zum Beispiel mit zwei Massenspektrometern gemessen - sicherlich stark adsorbieren.

Bei niedrigen Mischbelegungen bis $5 \cdot 10^{13}$ Atome H/cm^2 und $5 \cdot 10^{13}$ Moleküle CO/cm^2 adsorbieren die Gase nach seinen Befunden unabhängig voneinander. Nach Halbbelegung stellt Lapujoulade eine Änderung des Adsorptionsverhaltens fest. Die Kohlenmonoxidadsorption geht nun nach einer langsameren Kinetik vor sich und das Kohlenmonoxid substituiert präadsor-

bierten Wasserstoff. Wenn die Sättigungsbelegung für Kohlenmonoxid erreicht ist, steigt die Wasserstoffbelegung nochmals an, wobei auch hier eine langsamere Adsorptionskinetik zugrunde liegen soll als bei der Anfangsbelegung mit Wasserstoff.

Wenn auch Lapujoulade eine Vollbelegung schon bei $2 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² findet, so lassen sich seine Befunde offensichtlich doch ganz ähnlich deuten wie die hier mitgeteilten Ergebnisse, wenn die oben gemachten Einschränkungen berücksichtigt werden.

Die Verdrängung von präadsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid wurde auch an anderen Metallen beobachtet. So fanden Baldwin und Hudson⁸ bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Platin-(111)-Flächen bei Untersuchungen mit Hilfe der Flash-Desorption und der Electron-Impact-Desorption (EID), daß Kohlenmonoxid den Wasserstoff von der Oberfläche verdrängt. Sie fanden weiterhin, daß bis zur Halbbelegung des Einkristalls die Adsorptionsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid in Mischungen mit Wasserstoff die gleiche ist wie bei reiner CO-Adsorption.

Auf (100)-Wolframflächen fanden Yates und Madey⁹ ebenfalls mit der Methode der Flash-Desorption, daß bei 273 K präadsorbierter Wasserstoff durch Kohlenmonoxid verdrängt wird, indem sich die Aktivierungsenergie der Desorption erniedrigt.

Auch auf Eisen¹² wurde bei 273 K eine Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid und eine Bindungslockerung von adsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid festgestellt.

Die Widerstandsänderung steigt zwischen $8 \cdot 10^{14}$ und $15 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² in Abb. 18 angenähert linear mit der Belegung an. Die Steigung $\rho_0 \cdot l_0 \cdot A$ beträgt

$$\rho_0 \cdot l_0 \cdot A = 0,58 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}$$

Sie ist damit um den Faktor 2,8 kleiner als bei reiner CO-Adsorption bei niedrigen Belegungen.

Dieser Effekt könnte auf zwei Arten gedeutet werden,

- 1) durch die Annahme, daß die Widerstandsänderung nur wenig davon abhängt, ob Wasserstoff oder Kohlenmonoxid präadsorbiert ist. In diesem Fall sollte die in Abb. 18 im Bereich

$8 \cdot 10^{14}$ bis $15 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² beobachtete Widerstandsänderung der in Abb. 11 im entsprechenden Bereich ($0,2 < \theta < 0,5$) gefundenen ähnlich sein. Das ist aber nicht der Fall, da in Abb. 11 für diese Belegung der lineare Bereich schon überschritten ist.

- 2) durch die Annahme, daß die durch die CO-Adsorption hervorgerufene Widerstandsänderung unmittelbar von dem präadsorbierten Wasserstoff beeinflusst wird. Diese Hypothese wird sich bei der weiteren Diskussion des Widerstandsverlaufs bestätigen.

Bei Belegungen über $15 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² würde man nun, ausgehend von den Ergebnissen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an unvorbelegten Filmen, einen allmählichen Übergang der Widerstandskurve in einen horizontalen Verlauf erwarten. Im Gegensatz dazu steigt der Widerstand von $15 \cdot 10^{14}$ bis $18 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² steiler an als im Bereich kleinerer CO-Belegungen. Das gleiche Verhalten fanden Cukr und Merta¹² bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen, die mit Wasserstoff vorbelegt waren.

Die Autoren entwickeln in der Diskussion ihrer Ergebnisse ein Modell, das sich auch zur Interpretation der Widerstandsänderungen im System Ni/H₂, CO heranziehen läßt.

Der anfangs adsorbierte Wasserstoff wird mit steigendem Widerstand auf dem Nickelfilm adsorbiert. Während der nun folgenden CO-Belegungsschritte, bis zum Beginn des Wasserstoffaustausches, wird angenommen, daß der Wasserstoff aus seinem Zustand, der mit einem Anstieg des Widerstands verknüpft war, übergeht in einen Zustand, der durch einen Widerstandsabfall charakterisiert ist. Dadurch wird verständlich, daß bei der Substitution des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid der Widerstand nochmals steiler ansteigt, anstatt in einen Sättigungswert überzugehen; denn die Desorption von Wasserstoff, der mit Widerstandserniedrigung gebunden ist, bewirkt eine Erhöhung des Widerstands. Diese Betrachtungsweise wird gestützt durch den Befund von Papp⁴⁰, daß sich auch durch Abpumpen von präadsorbiertem Wasserstoff, nach Zugabe von Kohlenmonoxid, der Widerstand erhöht.

Diese Vorstellungen werden durch das folgende Schema

Bei der Formulierung der Gleichung wird weiter angenommen, daß das durch ein CO-Molekül aus seinem Adsorptionsplatz verdrängte Wasserstoff-Atom erst in molekularer Form desorbieren kann, wenn es die Möglichkeit hat, mit einem zweiten verdrängten Atom zu rekombinieren. Das setzt aber voraus, daß eine Oberflächendiffusion möglich ist. Bei 273 K ist diese in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen worden.

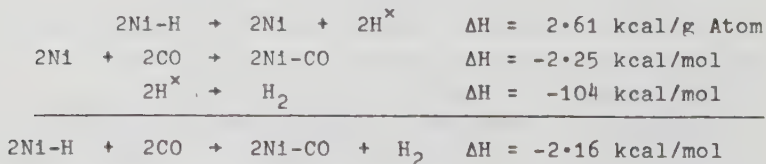
Das Symbol H^x soll ein Wasserstoffatom andeuten, das aus seinem ursprünglichen Adsorptionsplatz verdrängt worden ist und nach Rekombination desorbieren kann.

Die Enthalpieänderung ΔH des Verdrängungsvorgangs kann aus den Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Nickel ermittelt werden.

Die Bindungsenergie des Adsorptionskomplexes Ni-H ergibt sich aus der Adsorptionswärme ²⁹ (18 kcal/mol) und der Dissoziationsenergie des H_2 -Moleküls ⁷⁴ (104 kcal/mol) zu 61 kcal/g Atom H. Diese Energie muß zugeführt werden, um die Bindung zu lösen.

Die Bindungsenergie des Adsorptionskomplexes Ni-CO ist gleich der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids auf Nickel (25 kcal/mol bei Belegungen um $\theta = 0,5$). Diese Energie wird zusammen mit der Rekombinationswärme eines Wasserstoffmoleküls (104 kcal/mol) frei.

Daraus ergibt sich die Energiebilanz der Reaktion



Dieser Wert für die Reaktionsenthalpie von -16 kcal/mol stimmt sehr gut überein mit den in dieser Arbeit direkt gemessenen Wärmen $Q \cdot N_L / (n_{CO} \cdot F)$ in dem Belegungsbereich, in dem Kohlenmonoxid den Wasserstoff vom Film verdrängt. Der Mittelwert für sieben verschiedene Messungen beträgt -15 kcal/mol.

Aus der Übereinstimmung der beiden Enthalpiewerte können Folgerungen gezogen werden. Einerseits scheint der Mechanismus -

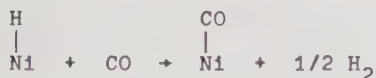
ein Molekül Kohlenmonoxid verdrängt ein Wasserstoffatom von seinem Platz und wird seinerseits linear adsorbiert - richtig angenommen zu sein und andererseits scheint das Kohlenmonoxid mit der gleichen Bindungsenergie (-25 kcal/mol) wie an reinen Filmen im Belegungsbereich $0,35 < \theta < 0,55$ in Abb. 10 gebunden zu sein.

Um aus der ermittelten Substitutionsenthalpie Rückschlüsse auf die Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ziehen zu können, ist es notwendig, eine Abschätzung der Entropieänderung durchzuführen.

Die Entropieänderung ΔS der Reaktion



setzt sich zusammen aus der Differenz der Entropiesumme der Endprodukte und der Entropiesumme der Ausgangsprodukte

$$\Delta S = (1/2 S_{\text{H}_2} + S_{\text{Ni-CO}}) - (S_{\text{CO}} + S_{\text{Ni-H}})$$

oder anders zusammengefaßt

$$\Delta S = (1/2 S_{\text{H}_2} - S_{\text{CO}}) + (S_{\text{Ni-CO}} - S_{\text{Ni-H}})$$

Der erste Term läßt sich exakt angeben, da die Entropien der Gase S_{H_2} und S_{CO} tabelliert⁷⁵ sind. Sie betragen etwa

$$S_{\text{H}_2} = 32,4 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

und

$$S_{\text{CO}} = 47,2 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

Der erste Term ist also

$$1/2 S_{H_2} - S_{CO} = -30,9 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

Eine Abschätzung der Entropien S_{Ni-CO} und S_{Ni-H} gelingt über eine Betrachtung des Beitrags der Freiheitsgrade zu den Molwärmern. Beide Adsorptionskomplexe müssen vergleichbare Entropien haben, da beide bei 273 K Translationsfreiheitsgrade haben, Rotationsfreiheitsgrade wegen der jeweils linearen Bindung nicht vorhanden sind und die Schwingung des CO-Moleküls bei 273 K noch nicht angeregt ist. Auf jeden Fall muß der zweite Term ≥ 0 sein, denn die Entropie des Wasserstoffkomplexes kann keinesfalls größer sein als die der entsprechenden Kohlenmonoxidverbindung.

Die Gesamtänderung der Entropie ist deshalb auf keinen Fall negativer als der erste Term, also

$$\Delta S \geq -30,9 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

Das Produkt $T \cdot \Delta S$ ergibt sich daraus für 273 K zu

$$T \cdot \Delta S \geq -8,5 \text{ kcal/mol}$$

und die Änderung der freien Enthalpie ΔG zu

$$\Delta G \leq -16 \text{ kcal/mol} + 8,5 \text{ kcal/mol} \leq -7,5 \text{ kcal/mol}$$

Da für ΔG ein Wert kleiner Null ermittelt wird, ist auch aus thermodynamischen Betrachtungen eine Verdrängung von adsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid zu erwarten.

Bei 77 K betragen die Entropien S_{H_2} und S_{CO} der Gase etwa ⁷⁵

$$S_{H_2} = 23 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

und

$$S_{CO} = 38 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

Die Entropien der Adsorptionskomplexe Ni-CO und Ni-H sind wieder vergleichbar. Die Entropieänderung ist deshalb

$$\Delta S \geq -26,5 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/grad mol}$$

Die Änderung der freien Enthalpie ist

$$\Delta G \leq -14 \text{ kcal/mol}$$

unter der Voraussetzung, daß die Substitutionsenthalpie $\Delta H_{77 \text{ K}}$ etwa vergleichbar ist mit dem Wert bei Zimmertemperatur.

Bei tiefen Temperaturen ist also eine Substitution von adsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid energetisch noch stärker begünstigt als bei Zimmertemperatur. Man findet jedoch bei 77 K einen wesentlich geringeren Austausch von präadsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid⁴⁰.

Dieser Befund erklärt sich daraus, daß bei 77 K die für die Rekombination und die anschließende molekulare Desorption notwendige Beweglichkeit der Wasserstoffatome auf der Oberfläche praktisch nicht vorhanden ist⁵².

5.3 Alternierende Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf ein und demselben Nickelfilm

5.3.1 Meßergebnisse

In Abb. 25 ist die Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei alternierender Belegung eines Nickelfilms dargestellt. Der gepunktete Bereich bei kleinen Belegungen ist in beiden Wärmekurven wieder den hier nicht exakt meßbaren Adsorptionswärmen zuzuordnen, so daß die beiden ersten Meßpunkte den jeweils zweiten Gaszugaben entsprechen. Der Verlauf der Wärmekurve des Kohlenmonoxids entspricht den analogen Kurven in Abb. 18 und 19 nach Vorbelegung mit Wasserstoff. Die Adsorptionswärme des Wasserstoffs sinkt ausgehend von einem Wert von 21,7 kcal/mol kontinuierlich auf kleine Werte ab (vgl. Abb. 16).

Da in Abb. 25 die Summe der zugegebenen Mengen Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Belegungsachse gewählt wurde, kann aus

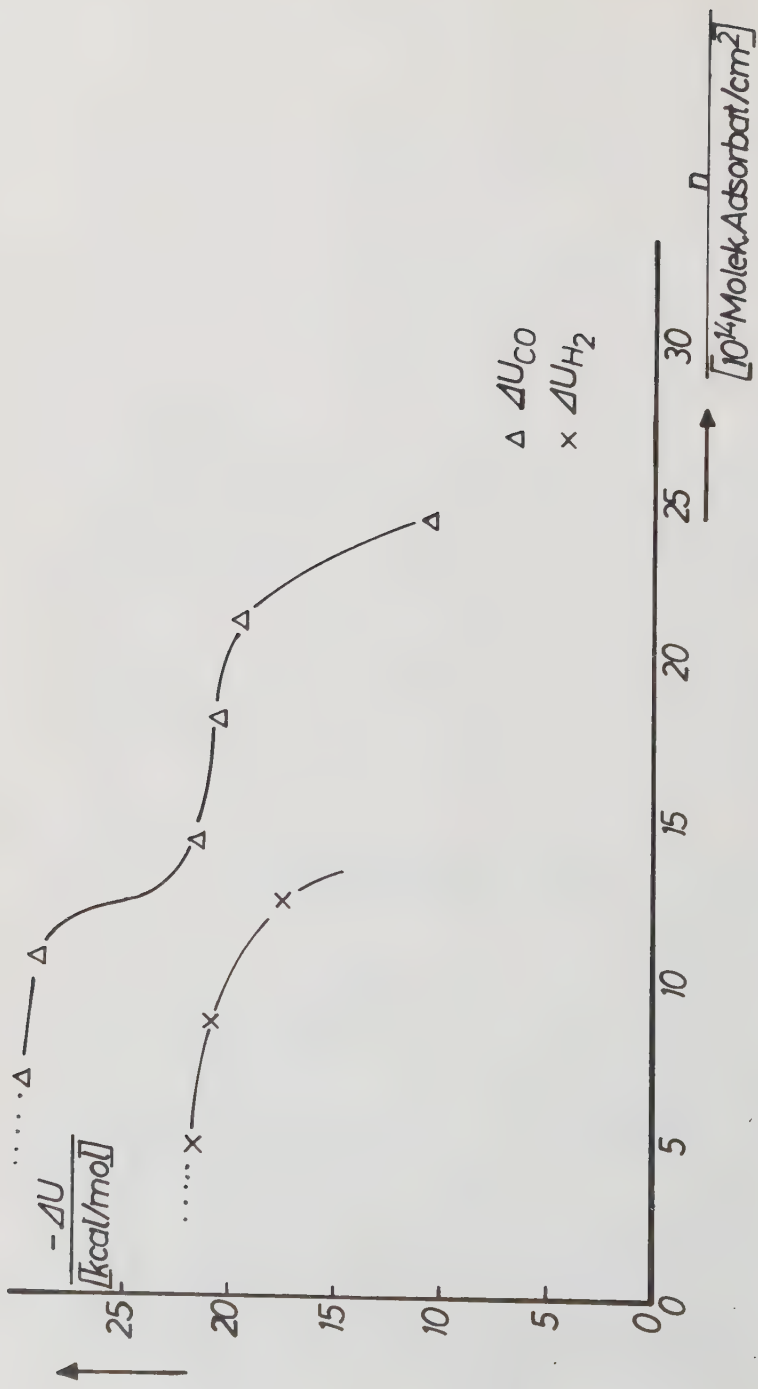


Abb. 25 Adsorptionswärmen bei alternierender Beladung eines Films mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Beladung n

der Darstellung nur schwierig die Vorbelegung mit der anderen Gasart an einem bestimmten Punkt entnommen werden. In Abb. 26 sind deshalb die Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid nochmals aufgetragen gegen eine Belegung, die sich für jede Wärmekurve nur auf die jeweilige Gasart bezieht, das heißt $-\Delta U_{H_2}$ ist gegen Σn_{H_2} und $-\Delta U_{CO}$ gegen Σn_{CO} aufgetragen.

Abb. 27 zeigt die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung bei alternierenden Gaszugaben von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Bei niedrigen Belegungen bis etwa $8 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² steigt der Widerstand linear mit der Belegung an. Die Steigung $\rho_0 \cdot l_0 \cdot A$ beträgt

$$\rho_0 \cdot l_0 \cdot A = 1,45 \cdot 10^{-27} \text{ } \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül Adsorbat}$$

Von $8 \cdot 10^{14}$ bis $16 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² bewirkt jede Zugabe von Wasserstoff eine Widerstandserniedrigung, die mit zunehmender Belegung kleiner wird. Die CO-Zugaben erhöhen den Widerstand in diesem Bereich mit zunehmender Belegung stärker.

Über $16 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² wird der Wasserstoff praktisch nicht mehr adsorbiert und hat dort deshalb keinen Einfluß auf den Widerstand. Die Adsorption von Kohlenmonoxid erhöht in diesem Bereich den Widerstand anfangs stark und läßt ihn dann in einen Sättigungswert übergehen.

5.3.2 Diskussion

Die Ergebnisse der alternierenden Belegung eines Nickelfilms mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid fassen alle bei der Koadsorption der beiden Gase gemachten Beobachtungen zusammen.

Die Wärmekurve des Wasserstoffs in Abb. 25 gleicht weitgehend dem Verlauf der Adsorptionswärme des Wasserstoffs an mit Kohlenmonoxid vorbelegten Filmen in Abb. 16. Die Adsorptionswärme des Wasserstoffs ist dabei wieder wegen der Gegenwart von Kohlenmonoxid um 3 bis 4 kcal/mol höher als bei reinen Filmen. Die Ursachen für dieses Verhalten wurden in Kapitel 5.1 eingehend erläutert.

Die ebenfalls in Abb. 25 dargestellte Wärmekurve des Kohlenmonoxids hat den typischen Verlauf, den sie auch bei der

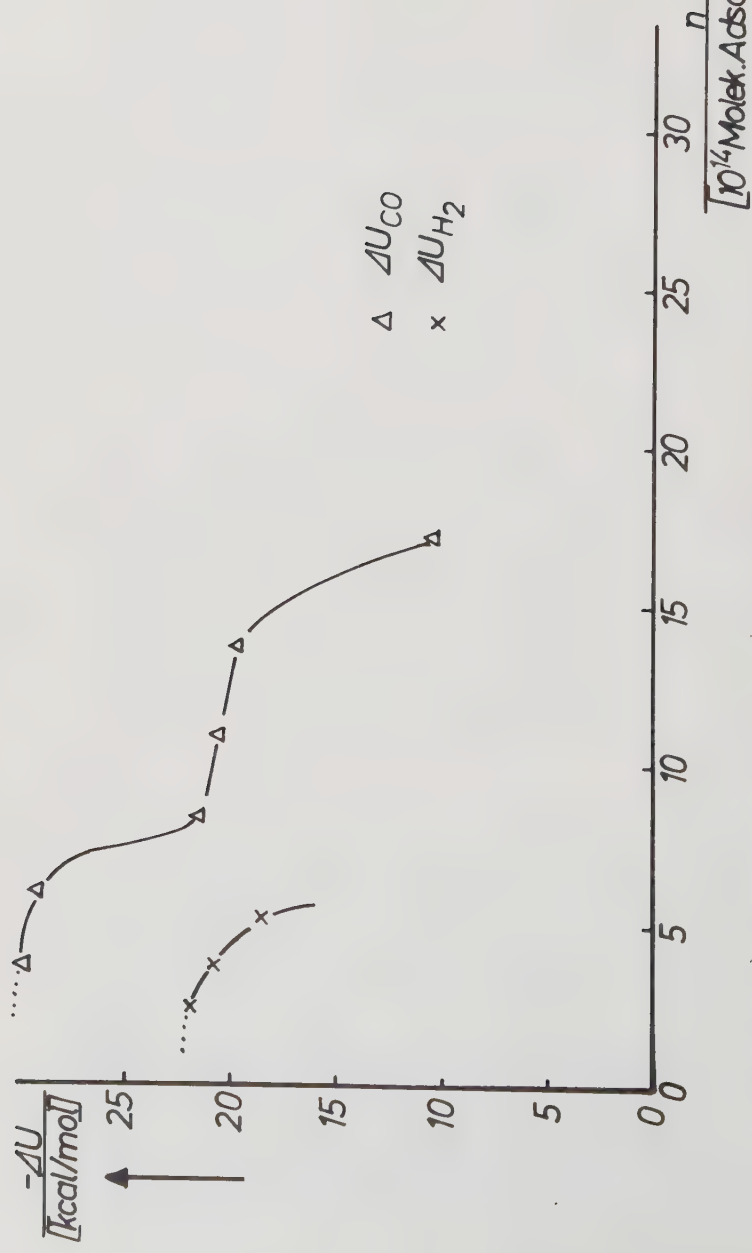


Abb. 26 Adsorptionswärmen bei alternierender Belegung eines Films mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Belegung n_{H_2} bzw. n_{CO} mit der jeweiligen Gasart

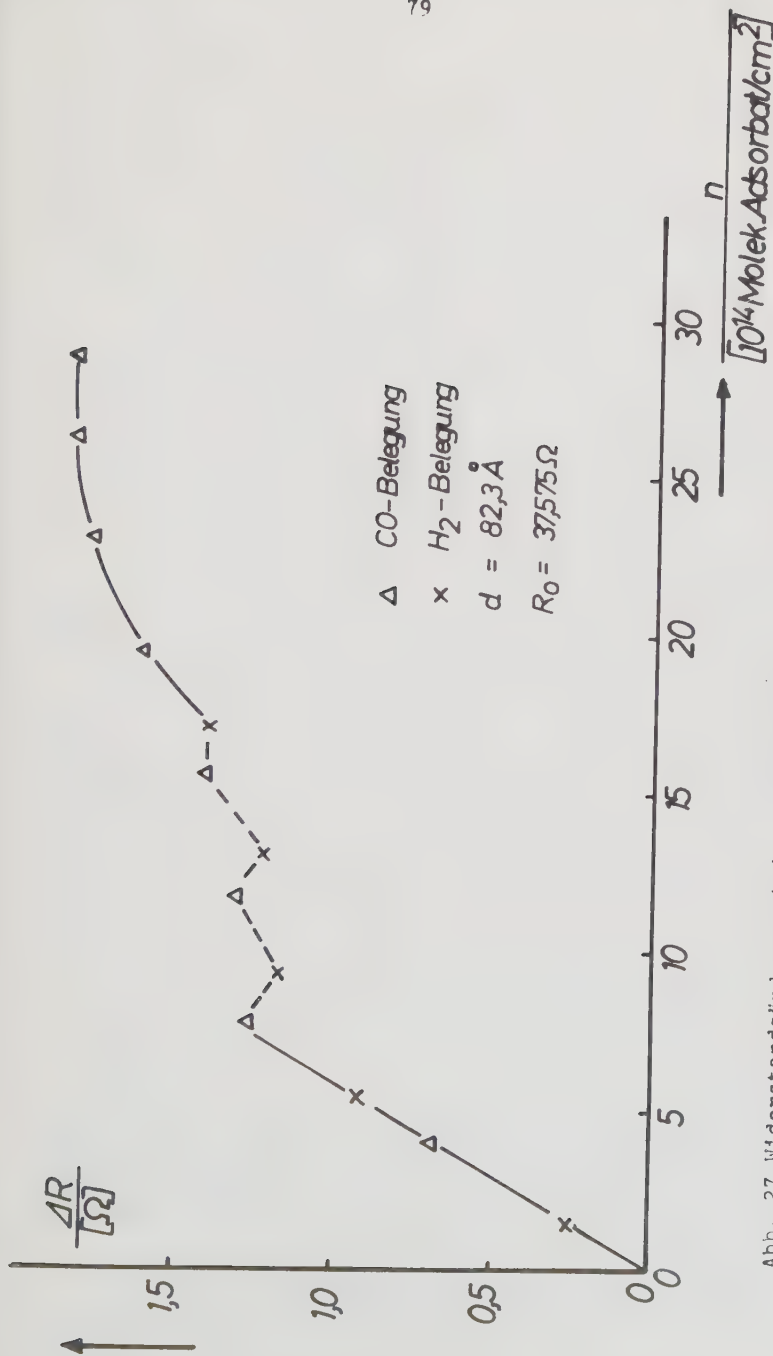


Abb. 27 Widerstandsänderung bei der alternierenden Belegung eines Films mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Belegung n

Adsorption von Kohlenmonoxid auf mit Wasserstoff vorbelegten Filmen (vgl. Abb. 18) genommen hat. Das Kohlenmonoxid wird bis etwa $12,5 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² - bezogen auf die Wärmen - weitgehend unbeeinflusst adsorbiert. Wie aus Abb. 26 hervorgeht, ist an dieser Stelle der Film mit $5 \cdot 10^{14}$ Molekülen H₂/cm² und $7,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen CO/cm² belegt. Durch die nächste Zugabe von Kohlenmonoxid wird nun mit den bereits in Kapitel 5.2 beschriebenen Erscheinungen der am Film adsorbierte Wasserstoff durch Kohlenmonoxid verdrängt. Die dabei gemessenen Wärmen liegen wieder bei 15 kcal/mol CO und die durch die Desorptionswärme des Wasserstoffs korrigierten Adsorptionswärmen bei dem zu niedrigen Wert von rund 20 kcal/mol CO. Die gemessenen Wärmen stützen deshalb, ohne Einschränkungen, die in Kapitel 5.1 und 5.2.2 bzw. 5.2.3 gegebenen Deutungen der Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen.

Die Änderung des Widerstandes bis zu Belegungen von etwa $8 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² ist in diesem Bereich für Wasserstoff und Kohlenmonoxid gleich, sofern man die Steigung des linearen Anstiegs, die ein Maß für die Streukonstante der adsorbierten Spezies ist, auf Moleküle CO bzw. H₂ bezieht.

Da bei anderen Untersuchungen ³⁵ gefunden wurde, daß die Anfangssteigung der Widerstandsänderung bei der Adsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an reinen Filmen etwa gleich ist, und außerdem dem Wert für die alternierende Adsorption entspricht, ist auch aus dem Widerstandsverhalten zu schließen, daß der Wasserstoff und das Kohlenmonoxid anfangs unbeeinflusst voneinander adsorbiert werden.

Die dritte Zugabe von Wasserstoff bewirkt erstmals eine Widerstandserniedrigung. Das bedeutet, daß der Bereich der Halbbelegung des Films, unterhalb dessen die Adsorption mit Widerstandserhöhung erfolgt, überschritten ist. Mit zunehmender Belegung des Films wird nun diese Widerstandserniedrigung durch Adsorption von Wasserstoff - wie bei unvorbelegten Filmen oberhalb $\theta = 0,5$ - kleiner und erreicht ihren Endwert, wenn kein Wasserstoff mehr adsorbiert wird.

Die Zugaben von Kohlenmonoxid auf den Film oberhalb $n = 8 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² erhöhen weiterhin den Widerstand. Es ist

jedoch deutlich zu erkennen, daß die Widerstandserhöhung pro Gaszugabe jetzt geringer ist als im Anfangsbereich. Dieser Effekt läßt sich in gleicher Weise deuten, wie die Widerstandsänderung bei der CO-Adsorption auf mit Wasserstoff vorbelegten Filmen bei niedrigen CO-Belegungen (Kapitel 5.2.2). Es verkleinert auch hier, im Belegungsbereich $8 \cdot 10^{14} < n < 16 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm², die Umwandlung von Wasserstoff, der mit Widerstandserhöhung gebunden war, in Wasserstoff, der mit Widerstandserniedrigung gebunden ist, die Widerstandszunahme durch die Kohlenmonoxidadsorption. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß in diesem Bereich mit zunehmender CO-Belegung die Widerstandserhöhung durch Kohlenmonoxid dann wieder größer wird, wenn praktisch aller Wasserstoff mit Widerstandserniedrigung gebunden ist.

Der nochmals deutliche Widerstandsanstieg nach $16 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² wird auch hier verursacht durch die Verdrängung des adsorbierten Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid.

Es zeigen sich gewisse Abweichungen zwischen der Belegung, bei der die Wärmekurve abfällt und in das Plateau übergeht, und der Belegung, bei welcher der nochmals steiler werdende Widerstandsanstieg auftritt. Sie sind darauf zurückzuführen, daß der in Abb. 25 dargestellte Verlauf der Wärmekurve mit der Belegung in Anbetracht des durch die Methode bedingten großen Abstandes der Meßpunkte dem wahren Verlauf nur annähert sein kann. Außerdem ist die - in Kapitel 5.2.2 beschriebene - Korrektur der auf Kohlenmonoxid bezogenen Werte für ΔU notwendigerweise mit einem merklichen Fehler behaftet, der sich in gewissem Umfang auch auf den Verlauf der Kurve auswirken kann.

Diese Anmerkung gilt auch für die in Kapitel 5.2 beschriebenen Ergebnisse.

Bei hohen Belegungen geht der Widerstand in einen Sättigungswert über. Das bedeutet, daß die Adsorption von Kohlenmonoxid und die damit verbundene Verdrängung von Wasserstoff zum Abschluß kommen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Adsorption und die Koadsorption von Wasserstoff, Deuterium und Kohlenmonoxid bei 273 K auf Nickelfilmen untersucht, die im Ultrahochvakuum aufgedampft worden sind.

Es werden die bei der Adsorption der Gase auftretenden differentiellen Adsorptionswärmen und die Änderung des Widerstands gemessen.

Bei der alternierenden Belegung eines Nickelfilms mit Wasserstoff und Deuterium ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der Adsorptionswärme wie bei reiner Wasserstoffadsorption. Die Werte der differentiellen Adsorptionswärme für Deuterium liegen aber um etwa 1 kcal/mol höher als die des Wasserstoffs. Dieser Effekt wird erklärt durch eine unterschiedliche Differenz der Nullpunktsenergien der Gase und der Adsorptionskomplexe.

Die Messung der Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid an unvorbelegten Filmen ergibt einen Verlauf, der durch das Auftreten einer Schulter bei Halbbelegung charakterisiert ist. Bei etwa gleicher Belegung tritt im Widerstand nach anfänglich linearem Anstieg ein Sättigungswert oder ein schwach ausgeprägtes Maximum auf.

Bei der Deutung dieser Ergebnisse wird bezüglich der Wärme ein analoges Verhalten zu der Adsorption von Wasserstoff bei 178 K festgestellt. Diese Analogie wird gestützt durch einen Vergleich der Desorptionsspektren von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen.

Die Diskussion der Bindungszustände des Systems Nickel/Kohlenmonoxid schließt den Einfluß einer a priori - Heterogenität der Oberfläche der Filme bei 273 K auf die Meßergebnisse aus und nimmt an, daß eine durch präadsorbierte Moleküle induzierte Heterogenität vorliegt.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen schließen sich quantitativ an frühere Untersuchungen an. Es wird allerdings gefunden, daß auch noch nach Abschluß der Widerstandsänderung eine Adsorption stattfindet.

Im Bereich der Koadsorption werden die Adsorption von Wasserstoff auf Nickelfilmen, die mit Kohlenmonoxid vorbelegt

sind, die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Filmen, die mit Wasserstoff vorbelegt sind, und die alternierende Belegung von Filmen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid studiert.

Die Vorbelegung von Filmen mit Kohlenmonoxid beeinflusst die nachfolgende Adsorption von Wasserstoff dahingehend, daß die Adsorptionswärme desselben um etwa 3 bis 4 kcal/mol größer ist als bei reinen Filmen.

Dieser Einfluß wird gedeutet als eine indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Spezies über das Metall. Die Bildung eines Adsorptionskomplexes kann nicht ganz ausgeschlossen werden, erscheint jedoch weniger wahrscheinlich.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen mit prä-adsorbiertem Wasserstoff ist anfangs, bei niedrigen CO-Belegungen, weitgehend unbeeinflusst vom vorhandenen Wasserstoff. Die Adsorptionswärmen sind hier vergleichbar mit den Wärmen bei reiner CO-Belegung. Im mittleren Belegungsbereich wird, verbunden mit einem Abfall der Adsorptionswärme und deren Übergang in ein Plateau, der adsorbierte Wasserstoff durch Kohlenmonoxid verdrängt. Diese Vorstellung wird gestützt durch Partialdruckmessungen, die zeigen, daß erstmalig Wasserstoff in der Gasphase auftritt, wenn die Adsorptionswärme abfällt. Durch thermodynamische Betrachtungen wird gezeigt, daß eine Substitution von Wasserstoff durch Kohlenmonoxid möglich ist, und daß sie mit einem Wärmeeffekt von der Größe des gemessenen verbunden sein muß.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen bestätigen die Erscheinungen. Der Verlauf der Widerstandsänderung wird gedeutet durch einen Platzwechsel von Wasserstoff im Bereich niedriger CO-Belegungen und eine Desorption desselben bei höheren CO-Belegungen.

Bei alternierender Belegung von Filmen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden sowohl die Erscheinung, daß eine CO-Vorbelegung die Adsorptionswärme von Wasserstoff erhöht, als auch, bei höheren Mischbelegungen, eine Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid gefunden. Dabei zeigt sich wieder der charakteristische Verlauf der Adsorptionswärme mit der Belegung.

Die Änderung des Widerstandes deutet auf eine anfangs unbeeinflusste Adsorption der beiden Gase hin. Im Bereich mittlerer

Mischbelegungen tritt ein Platzwechsel von adsorbiertem Wasserstoff auf und schließlich wird unter Widerstandserhöhung der Wasserstoff durch Kohlenmonoxid verdrängt.

Einige Befunde deuten darauf hin, daß bei allen Versuchen, bei denen Wasserstoff vom Film verdrängt wird, dieser in einer nachgelagerten Reaktion mit langsamer Geschwindigkeit auf dem Film readsorbiert wird.

Es ergeben sich bei den vorliegenden Untersuchungen keine Hinweise auf die Bildung von Adsorptionskomplexen und auf das Auftreten von Reaktionsprodukten.

Lebenslauf

29. Sept. 1941: geboren als Sohn des Kaufmanns
Fritz Schroll und seiner Ehefrau
Anneliese, geb. Greißel

1947 - 1952: Besuch der Volksschule in Nürnberg

1952 - 1961: Besuch der Oberrealschule an der
Löbleinstraße in Nürnberg

Juni 1961: Reifeprüfung

November 1961: Immatrikulation an der Universität
Erlangen-Nürnberg im Fach Chemie

Januar 1965: Vordiplomprüfung

Dezember 1967: Diplom-Chemiker-Hauptexamen

Januar 1968 bis
Februar 1969: Diplomarbeit im Institut für Physi-
kalische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Leitung von
Herrn Prof.Dr. G. Wedler

März 1969: Beginn der Arbeiten zu der vorliegen-
den Dissertation im Institut für Phy-
sikalische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Leitung von
Herrn Prof.Dr. G. Wedler

